

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

AP

(11)Publication number : 09-223516

(43)Date of publication of application : 26.08.1997

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

H01M 4/02

H01M 4/58

(21)Application number : 08-026483

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 14.02.1996

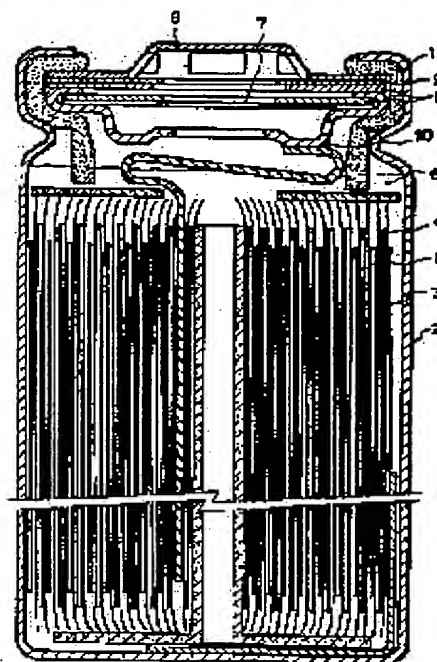
(72)Inventor : NEGORO MASAYUKI
ISHIZUKA HIROSHI
MATSUFUJI AKIHIRO

(54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a large capacity secondary battery which has large capacity and excellent charge and discharge characteristics by containing triester phosphate in nonaqueous electrolyte in a nonaqueous electrolyte secondary battery.

SOLUTION: In a nonaqueous electrolyte secondary battery composed of a positive electrode 5 which contains materia capable of reversibly storing and discharging lithium, a negative electrode 4 which contains three kinds or more of atoms selected from 1, 2, 13, 14, 15 group atoms of a periodic table and is mainly made of an amorphous chalcogen compound and/or an amorphous oxide, nonaqueous electrolyte 6 which contains lithium salt, and a separator 3, at least one kind of triester phosphate is contained in nonaqueous electrolyte.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

10.12.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection][Date of requesting appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-223516

(43) 公開日 平成9年(1997)8月26日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 10/40			H 0 1 M 10/40	A
4/02			4/02	D
4/58			4/58	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願平8-26483

(22) 出願日 平成8年(1996)2月14日

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 根来 雅之

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内

(72) 発明者 石塚 弘

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内

(72) 発明者 松藤 明博

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内

(54) 【発明の名称】 非水電解液二次電池

(57) 【要約】

【課題】 高容量で、良好な充放電サイクル特性を有する高容量非水電解液二次電池を提供する。

【解決手段】 酸化物を主体とする負極材料、正極材料、リチウム塩を含む非水電解液からなる非水電解液二次電池であって、該非水電解液にリン酸トリエステルを含有していることを特徴とする非水電解液二次電池。

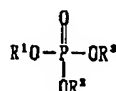
【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウムを可逆的に吸蔵放出可能な材料を含む正極、周期表1, 2, 13, 14, 15族原子から選ばれる三種以上の原子を含む、主として非晶質カルコゲン化合物及び／または非晶質酸化物からなる負極、リチウム塩を含む非水電解液、セパレーターから成る非水電解液二次電池に於いて、該非水電解液に少なくとも1種のリン酸トリエステルを含有することを特徴とする非水電解液二次電池。

【請求項2】 該非水電解液に含有する少なくとも1種のリン酸トリエステルが下記一般式(1)、(2)および(3)で示されることを特徴とする請求項1に記載の非水電解液二次電池。

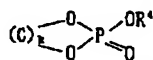
一般式(1)

【化1】



(式中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は同一でも異なっても良く、置換あるいは無置換のアルキル基または置換あるいは無置換のフェニル基を表す。) 一般式(2)

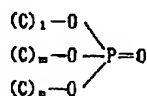
【化2】



(式中、 R^4 は置換あるいは無置換のアルキル基または置換あるいは無置換のフェニル基を表す。—(C)—は、直鎖状又は分岐状の炭化水素であり、 k は2~8の整数を表す。)

一般式(3)

【化3】



(—(C)—は、直鎖状又は分岐状の炭化水素であり、 l 、 m 、 n は0~12の整数を表す。)

【請求項3】 該非水電解液に少なくとも一種含まれるリン酸トリエステルの含有量が、電解液に含有されるリチウム塩に対して0.001重量%から10重量%であることを特徴とする請求項1~2のいずれかに記載の非水電解液二次電池。

【請求項4】 請求項3に記載のリチウム塩が、少なくとも LiBF_4 、及び／又は LiPF_6 であることを特徴とする非水電解液二次電池。

【請求項5】 該負極材料の少なくとも一種が、一般式(4)で示されることを特徴とする請求項1~4のいずれか1項に記載の非水電解液二次電池。

$\text{M}^1 \text{ M}^2 \text{ pM}^3 \text{ qM}^4 \text{ r}$

一般式(4)

(式中、 M^1 、 M^2 は相異なり Si 、 Ge 、 Sn 、 Pb

、 P 、 B 、 Al 、 Sb から選ばれる少なくとも一種、 M^3 は Li 、 Na 、 K 、 Rb 、 Cs 、 Mg 、 Ca 、 Sr 、 Ba から選ばれる少なくとも一種、 M^4 は O 、 S 、 Te から選ばれる少なくとも一種、 p, q は各々0.001~10、 r は1.00~50の数字を表す。)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、充放電サイクル特性に優れた高容量非水電解液二次電池に関するものであり、負極材料が主として非晶質カルコゲン化合物及び、または非晶質酸化物である放電容量の大きな非水電解液二次電池の充放電サイクル寿命等の充放電特性の改良に関する。

【0002】

【従来の技術】 非水電解液二次電池用負極材料としては、リチウム金属やリチウム合金が代表的であるが、それらを用いると充放電中にリチウム金属が樹枝状に成長したいわゆるデンドライトが発生し、内部ショートの原因あるいはデンドライト自体の持つ高い活性のため、発火などの危険をはらんでいた。これに対し、リチウムを可逆的に挿入・放出可能な焼成炭素質材料が実用化されるようになってきた。この炭素質材料の欠点は、それ自体が導電性を持つので、過充電や急速充電の際に炭素質材料の上にリチウム金属が析出する事があり、結局デンドライトを析出させてしまうことになる。これを避けるために、充電器を工夫したり、正極活物質を少なくして過充電を防止する方法を採用したりしているが、後者の方法では、活物質あたりの量が限定されるのでそのため放電容量も限定されてしまう。また炭素質材料は密度が比較的小さいため、体積当たりの容量が低いという二重の意味で放電容量が制限されてしまうことになる。炭素質材料にリチウム箔を圧着もしくは積層して用いることが、特開昭61-54165、特開平2-82447、同2-215062、同3-122974、同3-272571、同5-144471、同5-144472、同5-144473、同5-151995に開示されているが、負極活物質として炭素質材料を使用しているものであり、上記の問題を本質的に解決するものではなかった。

【0003】 一方、リチウム金属、リチウム合金、炭素質材料以外の負極材料としては、リチウムイオンを吸蔵・放出する事ができる TiS_2 、 LiTiS_2 、(米国特許第983476)、 WO_2 、 Fe_2O_3 のリチウム化合物(特開平3-112070)、 Nb_2O_5 、(特公昭62-59412、特開平2-82447)、酸化鉄、 FeO 、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、酸化コバルト、 CoO 、 Co_2O_3 、 Co_3O_4 、(特開平3-291862)が知られている。これらの化合物はいずれも酸化還元電位が低く、3V級の高放電電位を持つ非水電解液二次電池を実現することができていない。また放電容量も

満足するものができていない。

【0004】上記欠点を改良する目的で平均放電電圧が3～3.6V級の高放電電位を持つ非水電解液二次電池を達成するものとして、負極材料にSn、V、Si、B、Zrなどの酸化物、及び、それらの複合酸化物を用いることが提案されている（特開平5-174818、同6-60867、同6-275267、同6-325765、同6-338324、EP-615296）。これらSn、V、Si、B、Zrなどの酸化物、及び、それらの複合酸化物は、ある種のリチウムを含む遷移金属化合物の正極と組み合わせることにより、平均放電電圧が3～3.6V級で放電容量が大きく、又、実用領域でのデンドライト発生がほとんどなく極めて安全性が高い非水電解液二次電池を与えるが、充放電サイクル特性が充分でないという問題があった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、放電容量の大きな非水電解液二次電池の充放電サイクル特性を向上させることである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明の課題は、リチウムを可逆的に吸蔵放出可能な材料を含む正極及び負極、リチウム塩を含む非水電解液、セパレーターから成る非水電解液二次電池に於いて、該電解液が少なくとも1種のリン酸トリエステルを含有することを特徴とする非水電解液二次電池によって達成された。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明の好ましい形態を以下に掲げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

(1) リチウムを可逆的に吸蔵放出可能な材料を含む正極、周期表1, 2, 13, 14, 15族原子から選ばれる三種以上の原子を含む、主として非晶質カルコゲン化合物及び／または非晶質酸化物からなる負極、リチウム塩を含む非水電解液、セパレーターから成る非水電解液二次電池に於いて、該非水電解液に少なくとも1種のリン酸トリエステルを含有することを特徴とする非水電解液二次電池。

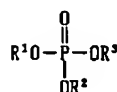
(2) 該非水電解液に含有する少なくとも1種のリン酸トリエステルが下記一般式(1)、(2)および

(3)で示されることを特徴とする項1に記載の非水電解液二次電池。

一般式(1)

【0008】

【化4】

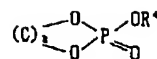


【0009】(式中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は同一でも異なっても良く、置換あるいは無置換のアルキル基または置換あるいは無置換のフェニル基を表す。)

一般式(2)

【0010】

【化5】



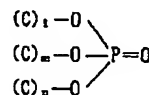
【0011】(式中、 R^4 は置換あるいは無置換のアルキル基または置換あるいは無置換のフェニル基を表す。

-(C)-は、直鎖状又は分岐状の炭化水素であり、 k は2～8の整数を表す。)

10 一般式(3)

【0012】

【化6】



【0013】(-(C)-は、直鎖状又は分岐状の炭化水素であり、 l 、 m 、 n は0～12の整数を表す。)

(3) 該非水電解液に少なくとも一種含まれるリン酸トリエステルの含有量が、電解液に含有される支持塩に対して0.001重量%から10重量%であることを特徴とする項1～2のいずれかに記載の非水電解液二次電池。

(4) 3に記載の支持塩が、少なくとも LiBF_4 及び／又は LiPF_6 であることを特徴とする非水電解液二次電池。

(5) 該負極材料の少なくとも一種が、一般式(4)で示されることを特徴とする項1～4のいずれか1項に記載の非水電解液二次電池。

30 $\text{M}^1 \text{M}^2 \text{pM}^3 \text{qM}^4 \text{r}$ 一般式(4)

(式中、 M^1 、 M^2 は相異なりSi、Ge、Sn、Pb、P、B、Al、Sbから選ばれる少なくとも一種、 M^3 はLi、Na、K、Rb、Cs、Mg、Ca、Sr、Baから選ばれる少なくとも一種、 M^4 はO、S、Teから選ばれる少なくとも一種、 p 、 q は各々0.001～10、 r は1.00～50の数字を表す。)

(6) 該負極材料の少なくとも一種が、一般式(5)で示されることを特徴とする項5に記載の非水電解液二次電池。

40 $\text{SnM}^1 \text{pM}^2 \text{qM}^3 \text{r}$ 一般式(5)

(式中、 M^1 はSi、Ge、Pb、P、B、Alから選ばれる少なくとも一種、 M^2 はLi、Na、K、Rb、Cs、Mg、Ca、Sr、Baから選ばれる少なくとも一種、 M^3 はO、Sから選ばれる少なくとも一種、 p 、 q は各々0.001～10、 r は1.00～50の数字を表す。)

(7) 該正極材料の少なくとも1種が、 $\text{Li}_x \text{CoO}_2$ 、 $\text{Li}_x \text{NiO}_2$ 、 $\text{Li}_x \text{MnO}_2$ 、 $\text{Li}_x \text{Co}_2 \text{Ni}_{(1-x)} \text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x \text{Co}_2 \text{V}_{(1-x)} \text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x \text{Co}_2 \text{Fe}_{(1-x)} \text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x \text{Mn}_2 \text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x \text{Mn}_2 \text{Co}$

($2-c$) O_4 、 $Li_x Mn_c Ni_{(2-c)} O_4$ 、 $Li_x Mn_c V_{(2-c)} O_4$ 、 $Li_x Mn_c Fe_{(2-c)} O_4$ (式中、 $x=0.02\sim 1.2$ 、 $a=0.1\sim 0.9$ 、 $b=0.8\sim 0.98$ 、 $c=1.6\sim 1.96$ 、 $z=2.01$ から2.3)であることを特徴とする項1~6に記載の非水電解液二次電池。

【0014】電解液に少なくとも1種のリン酸トリエステルを含有せしめることにより非水電解質二次電池の高容量を損なうことなく充放電サイクル特性を向上させることができる。本発明のリン酸トリエステルの例を以下

10 に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。リン酸トリエステルとしては、G.M.Kosolapoff and L.M. Aier, ed., "Organic Phosphorus Compounds", vol.1-7, Wiley-Interscience(1972)-(1976).あるいは有機合成化学協会編, "有機リン化合物", 博報堂出版(1971)、R&DレポートNo5 "有機リン化合物の化学と工業", CMC発行(1977).記載のリン酸トリエステル(例えば、一般式(1)で表されるものとして

は、リン酸トリメチル、リン酸トリエチル、リン酸トリプロピル、リン酸トリブチル、リン酸トリオクチルリン酸トリスクロロエチル、リン酸トリブトキシエチル、リン酸トリフェニル、トリクレジルホスフェート、クレジルフェニルホスフェート、オクチルジフェニルホスフェート又はトリシクロヘキシルホスフェート：一般式

(2)で表されるものとしてはメチルエチレンホスフェート、メチルトリメチレンホスフェート、エチルエチエンホスフェート、プロピルエチレンホスフェート、フェニルエチレンホスフェート、フェニルトリメチレンホスフェート、：一般式(3)で表されるものとしてはトリメチロールエタンホスフェート)などを挙げることができる。

【0015】電解液に含有されるリン酸トリエステルの含有量は、電解液溶媒に対し、0.0001から0.1

モル/リットルが好ましく、0.001から0.1モル/リットルが更に好ましい。電解液に含有される支持塩に対するリン酸トリエステルの含有量としては、0.0

01重量%から10重量%が好ましく、0.01~5重量%が好ましい。

【0016】電解液は、一般に、溶媒と、その溶媒に溶解する支持塩から構成され、リチウム塩(アニオンとリチウムカチオン)が好ましい。本発明で使用する電解液の溶媒としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、γ-ブチロラクトン、ギ酸メチル、酢酸メチル、1,2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジメチルスルホキシド、1,3-ジオキソラン、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、ジオキソラン、ジオキサン、アセトニトリル、ニトロメタン、エチルモノグリウム、リン酸トリエステ

ル、トリメトキシメタン、ジオキソラン誘導体、スルホラン、3-メチル-2-オキサゾリジノン、プロピレンカーボネート誘導体、テトラヒドロフラン誘導体、エチルエーテル、1,3-プロパンサルトンなどの非プロトン性有機溶媒を挙げることができ、これらの一種または二種以上を混合して使用する。なかでは、カーボネート系の溶媒が好ましく、環状カーボネート及び/または非環状カーボネートを含ませたものが好ましい。環状カーボネートとしてはエチレンカーボネート、プロピレンカーボネートを好ましい。また、非環状カーボネートとしたは、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネートを含ませることが好ましい。本発明で使用出来るこれらの溶媒に溶解するリチウム塩としては、例えば、 $LiClO_4$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiPF_6$ 、 $LiCF_3SO_3$ 、 $LiCF_3CO_2$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiSbF_6$ 、 $LiB_{10}Cl_{10}$ 、低級脂肪族カルボン酸リチウム、 $LiAlCl_4$ 、 $LiCl$ 、 $LiBr$ 、 LiI 、クロロボランリチウム、四フェニルホウ酸リチウムなどの Li 塩を上げることが出来、これらの一種または二種以上を混合して使用することができる。

なかでも $LiBF_4$ 及び/あるいは $LiPF_6$ を溶解したものが好ましい。支持塩の濃度は、特に限定されないが、電解液1リットル当たり0.2~3モルが好ましい。本発明で使用する電解液としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、ジメチルカーボネートあるいはジエチルカーボネートを適宜混合した電解液に $LiCF_3SO_3$ 、 $LiClO_4$ 、 $LiBF_4$ 、および/あるいは $LiPF_6$ を含む電解液が好ましい。特にプロピレンカーボネートあるいはエチレンカーボネートと1,2-ジメトキシエタン及び/あるいはジエチルカーボネートとの混合溶媒に $LiCF_3SO_3$ 、 $LiClO_4$ 、 $LiBF_4$ 、および/あるいは $LiPF_6$ を含む電解液が好ましく、特に、少なくともエチレンカーボネートと $LiPF_6$ を含むものが好ましい。これら電解液を電池内に添加する量は、特に限定されないが、正極活物質や負極材料の量や電池のサイズによって必要量用いることができる。

【0017】以下、本発明の非水電解液二次電池を作るための他の材料と製造方法について詳述する。本発明の非水電解液二次電池に用いられる正・負極は、正極合剤あるいは負極合剤を集電体上に塗設して作ることが出来る。正極あるいは負極合剤には、それぞれ正極活物質あるいは負極材料のほか、それぞれに導電剤、結着剤、分散剤、フィラー、イオン導電剤、圧力増強剤や各種添加剤を含むことができる。

【0018】本発明で用いられる負極材料は、電池組み込み時に主として非晶質であることが好ましい。ここで言う主として非晶質とは $CuK\alpha$ 線を用いたX線回折法で 2θ 値で 20° から 40° に頂点を有するブロードな散乱帯を有する物であり、結晶性の回折線を有してもよ

10

20

30

40

50

い。好ましくは 2θ 値で 40° 以上 70° 以下に見られる結晶性の回折線の内最も強い強度が、 2θ 値で 20° 以上 40° 以下に見られるブロードな散乱帯の頂点の回折線強度の500倍以下であることが好ましく、さらに好ましくは100倍以下であり、特に好ましくは5倍以下であり、最も好ましくは結晶性の回折線を有さないことである。

【0019】本発明で用いられる負極材料は下記一般式(4)で表されることが好ましい。

$M^1 M^2 p M^3 q M^4 r$ 一般式(4)

式中、 M^1 、 M^2 は相異なりSi、Ge、Sn、Pb、P、B、Al、Sbから選ばれる少なくとも一種であり、好ましくはSi、Ge、Sn、P、B、Alであり、特に好ましくはSi、Sn、P、B、Alである。 M^3 はLi、Na、K、Rb、Cs、Mg、Ca、Sr、Baから選ばれる少なくとも一種であり、好ましくはK、Cs、Mg、Caで、特に好ましくはCs、Mgである。 M^4 はO、S、Teから選ばれる少なくとも一種であり、好ましくはO、Sであり、特に好ましくはOである。 p 、 q は各々0.001~10であり、好ましくは0.01~5であり、特に好ましくは0.01~2である。 r は1.00~50であり、好ましくは1.00~26であり、特に好ましくは1.02~6である。 M^1 、 M^2 の価数は特に限定されることはなく、単独価数であっても、各価数の混合物であっても良い。また M^1 、 M^2 、 M^3 の比は M^2 および M^3 が M^1 に対して0.001~10モル当量の範囲において連続的に変化させることができ、それに応じ M^4 の量(一般式(4)において、 r の値)も連続的に変化する。

【0020】上記に挙げた化合物の中でも、本発明においては M_1 がSnである場合が好ましく、一般式(5)で表される。

$Sn M^1 p M^2 q M^3 r$ 一般式(5)

式中、 M^1 はSi、Ge、Pb、P、B、Alから選ばれる少なくとも一種であり、好ましくはSi、Ge、P、B、Alであり、特に好ましくはSi、P、B、Alである。 M^2 はLi、Na、K、Rb、Cs、Mg、Ca、Sr、Baから選ばれる少なくとも一種であり、好ましくはCs、Mgで、特に好ましくはMgである。 M^3 はO、Sから選ばれる少なくとも一種であり、好ましくはOである。 p 、 q は各々0.001~10であり、好ましくは0.01~5であり、さらに好ましくは0.01~1.5であり、特に好ましくは0.7~1.5である。 r は1.00~50であり、好ましくは1.00~26であり、特に好ましくは1.02~6である。

【0021】本発明の負極材料の例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。 $SnAl_{0.4}B_{0.5}P_{0.5}K_{0.1}O_{3.65}$ 、 $SnAl_{0.4}B_{0.5}P_{0.5}Na_{0.2}O_{3.7}$ 、 $SnAl_{0.4}B_{0.5}P_{0.5}Rb_{0.2}O$

$_{3.7}$ 、 $SnAl_{0.4}B_{0.5}P_{0.5}Cs_{0.1}O_{3.65}$ 、 $SnAl_{0.4}B_{0.5}P_{0.5}K_{0.1}Ge_{0.05}O_{3.65}$ 、 $SnAl_{0.4}B_{0.5}P_{0.5}K_{0.1}Mg_{0.1}Ge_{0.02}O_{3.65}$ 、 $SnAl_{0.4}B_{0.4}P_{0.4}O_{3.2}$ 、 $SnAl_{0.3}B_{0.5}P_{0.2}O_{2.7}$ 、 $SnAl_{0.3}B_{0.5}P_{0.2}O_{2.7}$ 、 $SnAl_{0.4}B_{0.5}P_{0.1}Ba_{0.08}Mg_{0.08}O_{3.26}$ 、 $SnAl_{0.4}B_{0.4}P_{0.4}Ba_{0.08}O_{3.28}$ 、 $SnAl_{0.4}B_{0.5}P_{0.5}O_{3.6}$ 、 $SnAl_{0.4}B_{0.5}P_{0.5}Mg_{0.1}O_{3.7}$ 。

10 【0022】 $SnAl_{0.5}B_{0.4}P_{0.5}Mg_{0.1}F_{0.2}O_{3.65}$ 、 $SnB_{0.5}P_{0.5}Li_{0.1}Mg_{0.1}F_{0.2}O_{3.05}$ 、 $SnB_{0.5}P_{0.5}K_{0.1}Mg_{0.1}F_{0.2}O_{3.05}$ 、 $SnB_{0.5}P_{0.5}K_{0.05}Mg_{0.05}F_{0.1}O_{3.03}$ 、 $SnB_{0.5}P_{0.5}K_{0.05}Mg_{0.1}F_{0.2}O_{3.03}$ 、 $SnAl_{0.4}B_{0.5}P_{0.5}Cs_{0.1}Mg_{0.1}F_{0.2}O_{3.65}$ 、 $SnB_{0.5}P_{0.5}Cs_{0.05}Mg_{0.05}F_{0.1}O_{3.03}$ 、 $SnB_{0.5}P_{0.5}Mg_{0.1}F_{0.1}O_{3.05}$ 、 $SnB_{0.5}P_{0.5}Mg_{0.1}F_{0.2}O_{3.07}$ 、 $SnB_{0.5}P_{0.5}Mg_{0.1}F_{0.14}O_{3.03}$ 、 $SnPBa_{0.08}O_{3.58}$ 、 $SnPK_{0.1}O_{3.55}$ 、 $SnPK_{0.05}Mg_{0.05}O_{3.58}$ 、 $SnPCs_{0.1}O_{3.55}$ 、 $SnPBa_{0.08}F_{0.08}O_{3.54}$ 、 $SnPK_{0.1}Mg_{0.1}F_{0.2}O_{3.55}$ 、 $SnPK_{0.05}Mg_{0.05}F_{0.1}O_{3.55}$ 、 $SnPCs_{0.05}Mg_{0.05}F_{0.1}O_{3.55}$ 。

30 【0023】 $Sn_{1.1}Al_{0.4}B_{0.2}P_{0.6}Ba_{0.08}F_{0.08}O_{3.54}$ 、 $Sn_{1.1}Al_{0.4}B_{0.2}P_{0.6}Li_{0.1}K_{0.1}Ba_{0.1}F_{0.1}O_{3.65}$ 、 $Sn_{1.1}Al_{0.4}B_{0.4}P_{0.4}Ba_{0.08}O_{3.54}$ 、 $Sn_{1.1}Al_{0.4}PCs_{0.05}O_{4.23}$ 、 $Sn_{1.1}Al_{0.4}PK_{0.05}O_{4.23}$ 、 $Sn_{1.2}Al_{0.5}B_{0.3}P_{0.4}Cs_{0.2}O_{3.5}$ 、 $Sn_{1.2}Al_{0.4}B_{0.2}P_{0.6}Ba_{0.08}O_{3.68}$ 、 $Sn_{1.2}Al_{0.4}B_{0.2}P_{0.6}Ba_{0.08}F_{0.08}O_{3.64}$ 、 $Sn_{1.2}Al_{0.4}B_{0.2}P_{0.6}Mg_{0.04}Ba_{0.04}O_{3.68}$ 、 $Sn_{1.2}Al_{0.4}B_{0.5}P_{0.5}Ba_{0.08}O_{3.58}$ 、 $Sn_{1.3}Al_{0.3}B_{0.3}P_{0.4}Na_{0.2}O_{3.9}$ 、 $Sn_{1.3}Al_{0.2}B_{0.4}P_{0.4}Ca_{0.2}O_{3.4}$ 、 $Sn_{1.3}Al_{0.4}B_{0.4}P_{0.4}Ba_{0.2}O_{3.6}$ 、 $Sn_{1.4}Al_{0.4}PK_{0.2}O_{4.6}$ 、 $Sn_{1.4}Al_{0.2}Ba_{0.1}PK_{0.2}O_{4.45}$ 、 $Sn_{1.4}Al_{0.2}Ba_{0.1}PK_{0.2}O_{4.6}$ 、 $Sn_{1.4}Al_{0.4}Ba_{0.2}PK_{0.2}Ba_{0.1}F_{0.2}O_{4.9}$ 、 $Sn_{1.4}Al_{0.4}PK_{0.3}O_{4.65}$ 、 $Sn_{1.5}Al_{0.2}PK_{0.2}O_{4.4}$ 、 $Sn_{1.5}Al_{0.4}PK_{0.1}O_{4.65}$ 、 $Sn_{1.5}Al_{0.4}PCs_{0.05}O_{4.63}$ 、 $Sn_{1.5}Al_{0.4}PCs_{0.05}Mg_{0.1}F_{0.2}O_{4.63}$ 。

50 【0024】 $SnSi_{0.5}Al_{0.1}B_{0.2}P_{0.1}Ca_{0.4}O_{3.1}$ 、 $SnSi_{0.4}Al_{0.2}B_{0.4}O_{2.7}$ 、 $SnSi_{0.5}Al_{0.2}B_{0.1}P_{0.1}Mg_{0.1}O_{2.8}$ 、 $SnSi_{0.6}Al_{0.2}B_{0.2}O_{2.8}$ 、 $SnSi_{0.5}Al_{0.3}B_{0.4}P_{0.5}O_{3.55}$ 、 $SnSi_{0.5}Al_{0.3}B_{0.4}P_{0.5}$

$O_{4.30}$, $SnSi_{0.6}Al_{0.1}B_{0.1}P_{0.1}O_{3.25}$, $SnSi_{0.6}Al_{0.1}B_{0.1}P_{0.1}Ba_{0.2}O_{2.95}$, $SnSi_{0.6}Al_{0.1}B_{0.1}P_{0.1}Ca_{0.2}O_{2.95}$, $SnSi_{0.6}Al_{0.4}B_{0.2}Mg_{0.1}O_{3.2}$, $SnSi_{0.6}Al_{0.1}B_{0.1}P_{0.1}O_{3.05}$, $SnSi_{0.6}Al_{0.2}Mg_{0.2}O_{2.7}$, $SnSi_{0.6}Al_{0.2}Ca_{0.2}O_{2.7}$, $SnSi_{0.6}Al_{0.2}P_{0.2}O_3$, $SnSi_{0.6}B_{0.2}P_{0.2}O_3$, $SnSi_{0.6}Al_{0.1}O_{2.9}$, $SnSi_{0.6}Al_{0.1}B_{0.2}P_{0.2}O_{3.55}$, $SnSi_{0.6}B_{0.2}O_{2.9}$, $SnSi_{0.6}Ba_{0.2}O_{2.9}$, $SnSi_{0.6}Mg_{0.2}O_{2.9}$, $SnSi_{0.6}Ca_{0.2}O_{2.9}$, $SnSi_{0.6}P_{0.2}O_{3.1}$.

【0025】 $Sn_{0.9}Mn_{0.3}B_{0.4}P_{0.4}Ca_{0.1}Rb_{0.1}O_{2.95}$, $Sn_{0.9}Fe_{0.3}B_{0.4}P_{0.4}Ca_{0.1}Rb_{0.1}O_{2.95}$, $Sn_{0.9}Pb_{0.2}Ca_{0.1}P_{0.9}O_{3.55}$, $Sn_{0.9}Ge_{0.7}Ba_{0.1}P_{0.9}O_{3.55}$, $Sn_{0.9}Mn_{0.1}Mg_{0.1}P_{0.9}O_{3.55}$, $Sn_{0.7}Mn_{0.8}Mg_{0.1}P_{0.9}O_{3.55}$, $Sn_{0.7}Pb_{0.3}Ca_{0.1}P_{0.9}O_{3.55}$, $Sn_{0.7}Ge_{0.8}Ba_{0.1}P_{0.9}O_{3.55}$.

【0026】上記焼成されて得られた化合物の化学式は、測定方法として誘導結合プラズマ（ICP）発光分光分析法、簡便法として、焼成前後の粉体の重量差から算出できる。

【0027】本発明の負極材料への軽金属挿入量は、その軽金属の析出電位に近似するまででよいが、例えば、負極材料当たり50～700モル%が好ましいが、特に、100～600モル%が好ましい。その放出量は挿入量に対して多いほど好ましい。軽金属の挿入方法は、電気化学的、化学的、熱的方法が好ましい。電気化学的方法は、正極活物質に含まれる軽金属を電気化学的に挿入する方法や軽金属あるいはその合金から直接電気化学的に挿入する方法が好ましい。化学的方法は、軽金属との混合、接触あるいは、有機金属、例えば、ブチルリチウム等と反応させる方法がある。電気化学的方法、化学的方法が好ましい。該軽金属はリチウムあるいはリチウムイオンが特に好ましい。

【0028】本発明においては、以上示したような一般式（4）、（5）で示される化合物を主として負極材料として用いることにより、より充放電サイクル特性の優れた、かつ高い放電電圧、高容量で安全性が高く、高電流特性が優れた非水電解液二次電池を得ることができる。本発明において、特に優れた効果を得ることができるのはSnを含有し且つSnの価数が2価で存在する化合物を負極材料として用いることである。Snの価数は化学滴定操作によって求めることができる。例えばPhysics and Chemistry of Glasses Vol.8 No.4 (1967)の165頁に記載の方法で分析することができる。また、Snの固体核磁気共鳴（NMR）測定によるナイトシフトから決定することも可能である。例えば、幅広測定において金属Sn（0価のSn）は $Sn(CH_3)_4$ に対し

て7000ppm付近と極端に低磁場にピークが出現するのに対し、 SnO （＝2価）では100ppm付近、 SnO_2 （＝4価）では－600ppm付近に出現する。このように同じ配位子を有する場合ナイトシフトが中心金属であるSnの価数に大きく依存するので、¹¹⁹Sn-NMR測定で求められたピーク位置で価数の決定が可能となる。本発明の負極材料に各種化合物を含ませることができる。例えば、遷移金属（Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、ランタノイド系金属、Hf、Ta、W、Re、Os、Ir、Pt、Au、Hg）や周期表17族元素（F、Cl）を含ませることができる。また電子伝導性をあげる各種化合物（例えば、Sb、In、Nbの化合物）のドーパントを含んでもよい。添加する化合物の量は0～20モル%が好ましい。

【0029】本発明における一般式（4）（5）で示される酸化物を主体とする複合酸化物の合成法は焼成法、溶液法いずれの方法も採用することができる。例えば焼成法について詳細に説明するとM¹化合物、M²化合物とM³化合物（M¹、M²は相異なりSi、Ge、Sn、Pb、P、B、Al、Sb、M³はMg、Ca、Sr、Ba）を混合し、焼成せしめればよい。Sn化合物としてはたとえば SnO 、 SnO_2 、 Sn_2O_3 、 Sn_3O_4 、 $Sn_7O_{11} \cdot H_2O$ 、 Sn_8O_{11} 、水酸化第一錫、オキシ水酸化第二錫、亜錫酸、碲酸第一錫、磷酸第一錫、オルト錫酸、メタ錫酸、パラ錫酸、弗化第一錫、弗化第二錫、塩化第一錫、塩化第二錫、ピロリン酸第一錫、リン化錫、硫化第一錫、硫化第二錫、等を挙げることができる。Si化合物としてはたとえば SiO_2 、 SiO 、テトラメチルシラン、テトラエチルシラン等の有機珪素化合物、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン等のアルコキシシラン化合物、トリクロロロハイドロシラン等のハイドロシラン化合物を挙げることができる。Ge化合物としてはたとえば GeO_2 、 GeO 、ゲルマニウムテトラメトキシド、ゲルマニウムテトラエトキシド等のアルコキシゲルマニウム化合物等を挙げることができる。Pb化合物としてはたとえば PbO_2 、 PbO 、 Pb_2O_3 、 Pb_3O_4 、硝酸鉛、炭酸鉛、蟻酸鉛、酢酸鉛、四酢酸鉛、酒石酸鉛、鉛ジエトキシド、鉛ジ（イソプロポキシド）等を挙げることができる。P化合物としてはたとえば五酸化リン、オキシ塩化リン、五塩化リン、三塩化リン、三臭化リン、トリメチルリン酸、トリエチルリン酸、トリプロピルリン酸、ピロリン酸第一錫、リン酸ホウ素等を挙げることができる。B化合物としてはたとえば三二酸化ホウ素、三塩化ホウ素、三臭化ホウ素、炭化ホウ素、ほう酸、ほう酸トリメチル、ほう酸トリエチル、ほう酸トリプロピル、ほう酸トリブチル、リン化ホウ素、リン酸ホウ素等を挙げることができる。Al化合物としてはたとえば酸化アルミニウ

ム (α -アルミナ、 β -アルミナ)、ケイ酸アルミニウム、アルミニウムトリ-iso-プロポキシド、亜テルル酸アルミニウム、塩化アルミニウム、ホウ化アルミニウム、リン化アルミニウム、リン酸アルミニウム、乳酸アルミニウム、ほう酸アルミニウム、硫化アルミニウム、硫酸アルミニウム、ホウ化アルミニウム等を挙げることができる。Sb化合物としてはたとえば三酸化二アンチモン、トリフェニルアンチモン等を挙げることができる。

【0030】Mg, Ca, Sr, Ba化合物としては、
10 各々の酸化塩、水酸化塩、炭酸塩、リン酸塩、硫酸塩、硝酸塩、アルミニウム化合物等を挙げることができる。

【0031】焼成条件としては、昇温速度として昇温速度毎分4℃以上2000℃以下であることが好ましく、さらに好ましくは6℃以上2000℃以下である。とくに好ましくは10℃以上2000℃以下であり、かつ焼成温度としては250℃以上1500℃以下であることが好ましく、さらに好ましくは350℃以上1500℃以下であり、とくに好ましくは500℃以上1500℃
20 以下であり、かつ焼成時間としては0.01時間以上100時間以下であることが好ましく、さらに好ましくは0.5時間以上70時間以下であり、とくに好ましくは1時間以上20時間以下であり、かつ降温速度としては毎分2℃以上107℃以下であることが好ましく、さらに好ましくは4℃以上107℃以下であり、とくに好ましくは6℃以上107℃以下であり、特に好ましくは10℃以上107℃以下である。本発明における昇温速度とは「焼成温度(℃表示)の50%」から「焼成温度(℃表示)の80%」に達するまでの温度上昇の平均速度であり、本発明における降温速度とは「焼成温度(℃表示)の80%」から「焼成温度(℃表示)の50%」に達するまでの温度降下の平均速度である。降温は焼成炉中で冷却してもよくまた焼成炉外に取り出して、例えば水中に投入して冷却してもよい。またセラミックスプロセス(技報堂出版 1987)217頁記載のgun法・Hammer-Anvil法・slap法・ガスアトマイズ法・プラズマスプレー法・遠心急冷法・melt drag法などの超急冷法を用いることもできる。またニューガラスハンドブック(丸善 1991)172頁記載の単ローラー法、双ローラー法を用いて
40 冷却してもよい。焼成中に熔融する材料の場合には、焼成中に原料を供給しつつ焼成物を連続的に取り出してもよい。焼成中に熔融する材料の場合には融液を攪拌することが好ましい。

【0032】焼成ガス雰囲気は好ましくは酸素含有率が5体積%以下の雰囲気であり、さらに好ましくは不活性ガス雰囲気である。不活性ガスとしては例えば窒素、アルゴン、ヘリウム、クリプトン、キセノンなどが挙げられる。

【0033】本発明で用いられる一般式(4)(5)で

示される化合物の平均粒子サイズは0.1~60 μm が好ましく、1.0~30 μm が特に好ましく、2.0~20 μm がさらに好ましい。所定の粒子サイズにするには、良く知られた粉碎機や分級機が用いられる。例えば、乳鉢、ボールミル、サンドミル、振動ボールミル、衛星ボールミル、遊星ボールミル、旋回気流型ジェットミルや篩などが用いられる。粉碎時には水、あるいはメタノール等の有機溶媒を共存させた湿式粉碎も必要に応じて行うことができる。所望の粒径とするためには分級を行うことが好ましい。分級方法としては特に限定はなく、篩、風力分級機、水ひなどを必要に応じて用いることができる。分級は乾式、湿式ともに用いることができる。

【0034】本発明で用いられるより好ましいリチウム含有遷移金属酸化物正極材料としては、リチウム化合物/遷移金属化合物(ここで遷移金属とは、Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Mo, Wから選ばれる少なくとも1種)の合計のモル比が0.3~2.2になるように混合して合成することが好ましい。本発明で用いられるとくに好ましいリチウム含有遷移金属酸化物正極材料としては、リチウム化合物/遷移金属化合物(ここで遷移金属とは、V, Cr, Mn, Fe, Co, Niから選ばれる少なくとも1種)の合計のモル比が0.3~2.2になるように混合して合成することが好ましい。本発明で用いられるとくに好ましいリチウム含有遷移金属酸化物正極材料とは、 Li_xQO_y (ここでQは主として、その少なくとも一種がCo, Mn, Ni, V, Feを含む遷移金属)、 $x=0.02\sim1.2$, $y=1.4\sim3$)であることが好ましい。Qとしては遷移金属以外にAl, Ga, In, Ge, Sn, Pb, Sb, Bi, Si, P, Bなどを混合してもよい。混合量は遷移金属に対して0~30モル%が好ましい。

【0035】本発明で用いられるさらに好ましいリチウム含有金属酸化物正極材料としては、 Li_xCoO_2 、 Li_xNiO_2 、 Li_xMnO_2 、 $\text{Li}_x\text{Co}_a\text{Ni}_{1-a}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}_a\text{V}_{1-a}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}_a\text{Fe}_{1-a}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_a\text{Co}_{2-a}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_a\text{Ni}_{2-a}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_a\text{V}_{2-a}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_a\text{Fe}_{2-a}\text{O}_4$ (ここで $x=0.02\sim1.2$, $a=0.1\sim0.9$, $b=0.8\sim0.98$, $c=1.6\sim1.96$, $z=2.01\sim2.3$)があげられる。本発明で用いられる最も好ましいリチウム含有遷移金属酸化物正極材料としては、 Li_xCoO_2 、 Li_xNiO_2 、 Li_xMnO_2 、 $\text{Li}_x\text{Co}_a\text{Ni}_{1-a}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}_a\text{V}_{1-a}\text{O}_2$ (ここで $x=0.02\sim1.2$, $a=0.1\sim0.9$, $b=0.9\sim0.98$, $z=2.01\sim2.3$)があげられる。ここで、上記のx値は、充放電開始前の値であり、充放電により増減する。

【0036】本発明で使用出来る導電性の炭素化合物と

しては、構成された電池において、化学変化を起こさない電子伝導性材料であれば何でもよい。具体例としては、鱗状黒鉛、鱗片状黒鉛、土状黒鉛等の天然黒鉛、石油コークス、石炭コークス、セルロース類、糖類、メソフェーズピッチ等の高温焼成体、気相成長黒鉛等の人工黒鉛等のグラファイト類、アセチレンブラック、ファーンブラック、ケッチェンブラック、チャンネルブラック、ランブブラック、サーマルブラック等のカーボンブラック類、アスファルトピッチ、コールタール、活性炭、メソフェーズピッチ、ポリアセン等をあげることが出来る。これらの中では、グラファイトやカーボンブラックが好ましい。炭素系以外の導電剤として、金属繊維等の導電性繊維類、銅、ニッケル、アルミニウム、銀等の金属粉類、酸化亜鉛、チタン酸カリウム等の導電性ウイスキー類、酸化チタン等の導電性金属酸化物等を単独またはこれらの混合物を必要に応じて含ませることが出来る。

【0037】導電剤の合剤層への添加量は、負極材料または正極材料に対し6~50重量%であることが好ましく、特に6~30重量%であることが好ましい。カーボンや黒鉛では、6~20重量%であることが特に好ましい。

【0038】本発明で用いる電極合剤を保持するための結着剤としては、多糖類、熱可塑性樹脂及びゴム弾性を有するポリマーを一種またはこれらの混合物を用いることが出来る。好ましい結着剤としては、でんぷん、カルボキシメチルセルロース、セルロース、ジアセチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、アルギン酸Na、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸Na、ポリビニルフェノール、ポリビニルメチルエーテル、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリルアミド、ポリヒドロキシ(メタ)アクリレート、スチレン-マレイン酸共重合体等の水溶性ポリマー、ポリビニルクロリド、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、ビニリデンフロライド-テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン-ジエンターポリマー(EPDM)、スルホン化EPDM、ポリビニルアセタール樹脂、メチルメタアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート等の(メタ)アクリル酸エステルを含有する(メタ)アクリル酸エステル共重合体、(メタ)アクリル酸エステル-アクリロニトリル共重合体、ビニルアセタート等のビニルエステルを含有するポリビニルエステル共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、ポリブタジエン、ネオプレンゴム、フッ素ゴム、ポリエチレンオキッド、ポリエステルポリウレタン樹脂、ポリエーテルポリウレタン樹脂、ポリカーボネートポリウレタン樹

脂、ポリエステル樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂等のエマルジョン(ラテックス)あるいはサスペンションを挙げることが出来る。特にポリアクリル酸エステル系のラテックス、カルボキシメチルセルロース、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデンが好ましい。これらの結着剤は単独または混合して用いることが出来る。その結着剤の添加量は、少ないと電極合剤の保持力・凝集力が弱くまたサイクル性が悪く、多すぎると電極体積が増加し電極単位体積あるいは単位重量あたりの容量が減少し、さらに導電性が低下し、容量は減少する。結着剤の添加量は、特に限定されないが、1~30重量%が好ましく、特に2~10重量%が好ましい。

【0039】本発明の負極合剤または正極合剤ベーストの調整は、水系で行うことが好ましい。合剤ベーストの調整は、まず活物質および導電剤を混合し、結着剤(樹脂粉体のサスペンションまたはエマルジョン(ラテックス)状のもの)および水を加えて混練混合し、引続いで、ミキサー、ホモジナイザー、ディゾルバー、プラネタリミキサー、ペイントシェイカー、サンドミル等の攪拌混合機、分散機で分散して行うことが出来る。調整された正極活物質や負極活物質の合剤ベーストは、集電体の上に塗布(コート)、乾燥、圧縮されて、主に用いられる。塗布は種々の方法で行うことが出来るが、例えば、リバースロール法、ダイレクトロール法、ブレード法、ナイフ法、エクストルージョン法、カーテン法、グラビア法、バー法、ディップ法及びスキーズ法を挙げることが出来る。ブレード法、ナイフ法及びエクストルージョン法が好ましい。塗布は、0.1~100m/分の速度で実施されることが好ましい。この際、合剤ベーストの液物性、乾燥性に合わせて、上記塗布方法を選定することにより、良好な塗布層の表面状態を得ることが出来る。その塗布層の厚み、長さや巾は、電池の大きさにより決められるが、塗布層の厚みは、乾燥後圧縮された状態で、1~2000 μ mが特に好ましい。

【0040】ベレットやシートの水分除去のための乾燥又は脱水方法としては、一般に採用されている方法を利用することができ、熱風、真空、赤外線、遠赤外線、電子線及び低湿風を単独あるいは組み合わせて用いることが出来る。温度は80~350 $^{\circ}$ Cの範囲が好ましく、特に100~250 $^{\circ}$ Cの範囲が好ましい。含水量は、電池全体で2000ppm以下が好ましく、正極合剤、負極合剤や電解液ではそれぞれ500ppm以下にすることが充放電サイクル性の点で好ましい。

【0041】シート状の電極合剤の圧縮は、一般に採用されているプレス方法を用いることが出来るが、特に金型プレス法やカレンダープレス法が好ましい。プレス圧は、特に限定されないが、10kg/cm²~3t/cm²が好ましい。カレンダープレス法のプレス速度は、0.1~50m/分が好ましい。プレス温度は、室温~200 $^{\circ}$ Cが好ましい。

【0042】本発明で利用できる正極及び負極の支持体即ち集電体は、材質として、正極にはアルミニウム、ステンレス鋼、ニッケル、チタン、またはこれらの合金であり、負極には銅、ステンレス鋼、ニッケル、チタン、またはこれらの合金であり、形態としては、箔、エキスパンドメタル、パンチングメタル、金網である。特に、正極にはアルミニウム箔、負極には銅箔が好ましい。

【0043】本発明で利用できるセパレータは、イオン透過度が大きく、所定の機械的強度を持ち、絶縁性の薄膜であれば良く、材質として、オレフィン系ポリマー、フッ素系ポリマー、セルロース系ポリマー、ポリイミド、ナイロン、ガラス繊維、アルミナ繊維が用いられ、形態として、不織布、織布、微孔性フィルムが用いられる。特に、材質として、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリプロピレンとポリエチレンの混合体、ポリプロピレンとテフロンとの混合体、ポリエチレンとテフロンとの混合体が好ましく、形態として微孔性フィルムであるものが好ましい。特に、孔径が0.01~1 μ m、厚みが5~50 μ mの微孔性フィルムが好ましい。

【0044】電池の形状はボタン、コイン、シート、シリンダー、角などのいずれにも適用できる。電池は、ベレット、シート状あるいはセパレーターと共に巻回した電極を電池缶に挿入し、缶と電極を電氣的に接続し、電解液を注入し封口して形成する。この時、安全弁を封口板として用いることができる。更に電池の安全性を保証するためにPTC素子を用いるのが好ましい。

【0045】本発明で利用できる有底電池外装缶は材質としてニッケルメッキを施した鉄鋼板、ステンレス鋼板(SUS304、SUS304L、SUS304N、SUS316、SUS316L、SUS430、SUS444等)、ニッケルメッキを施したステンレス鋼板(同上)、アルミニウムまたはその合金、ニッケル、チタン、銅であり、形状として、真円形筒状、楕円形筒状、正方形筒状、長方形筒状である。特に、外装缶が負極端子を兼ねる場合は、ステンレス鋼板、ニッケルメッキを施した鉄鋼板が好ましく、外装缶が正極端子を兼ねる場合は、ステンレス鋼板、アルミニウムまたはその合金が好ましい。

【0046】該シート状の合剤電極は、巻いたり、折ったりして缶に挿入し、缶とシートを電氣的に接続し、電解液を注入し、封口板を用いて電池缶を形成する。このとき、安全弁を封口板として用いることができる。安全弁の他、従来から知られている種々の安全素子を備えつけても良い。例えば、過電流防止素子として、ヒューズ、バイメタル、PTC素子等が用いられる。また、安全弁のほかに電池缶の内圧上昇の対策として、電池缶に切込を入れる方法、ガスケット亀裂方法あるいは封口板亀裂方法を利用することが出来る。また、充電機に過充電や過放電対策を組み込んだ回路を具備させても良い。

【0047】電解液は、全量を1回で注入してもよい

が、2段階以上に分けて行うことが好ましい。2段階以上に分けて注入する場合、それぞれの液は同じ組成でも、違う組成(例えば、非水溶媒あるいは非水溶媒にリチウム塩を溶解した溶液を注入した後、前記溶媒より粘度の高い非水溶媒あるいは非水溶媒にリチウム塩を溶解した溶液を注入)でも良い。また、電解液の注入時間の短縮等のために、電池缶を減圧(好ましくは500~1 torr、より好ましくは400~10 torr)したり、電池缶に遠心力や超音波をかけることを行ってもよい。

【0048】缶やリード板は、電気伝導性をもつ金属や合金を用いることが出来る。例えば、鉄、ニッケル、チタン、クロム、モリブデン、銅、アルミニウム等の金属あるいはそれらの合金が用いられる。キャップ、缶、シート、リード板の溶接法は、公知の方法(例、直流又は交流の電気溶接、レーザー溶接、超音波溶接)を用いることが出来る。封口用シール剤は、アスファルト等の従来から知られている化合物や混合物を用いることが出来る。

【0049】本発明で利用できるガスケットは、材質として、オレフィン系ポリマー、フッ素系ポリマー、セルロース系ポリマー、ポリイミド、ポリアミドであり、耐有機溶媒性及び低水分透過性から、オレフィン系ポリマーが好ましく、特にプロピレン主体のポリマーが好ましい。さらに、プロピレンとエチレンのブロック共重合ポリマーであることが好ましい。

【0050】本発明の電池は必要に応じて外装材で被覆される。外装材としては、熱収縮チューブ、粘着テープ、金属フィルム、紙、布、塗料、プラスチックケース等がある。また、外装の少なくとも一部に熱で変色する部分を設け、使用中の熱履歴がわかるようにしても良い。本発明の電池は必要に応じて複数本を直列及び/または並列に組み電池パックに収納される。電池パックには正温度係数抵抗体、温度ヒューズ、ヒューズ及び/または電流遮断素子等の安全素子の他、安全回路(各電池及び/または組電池全体の電圧、温度、電流等をモニターし、必要なら電流を遮断する機能を有する回路)を設けても良い。また電池パックには、組電池全体の正極及び負極端子以外に、各電池の正極及び負極端子、組電池全体及び各電池の温度検出端子、組電池全体の電流検出端子等を外部端子として設けることもできる。また電池パックには、電圧変換回路(DC-DCコンバータ等)を内蔵しても良い。また各電池の接続は、リード板を溶接することで固定しても良いし、ソケット等で容易に着脱できるように固定しても良い。さらには、電池パックに電池残存容量、充電の有無、使用回数等の表示機能を設けても良い。

【0051】本発明の電池は様々な機器に使用される。特に、ビデオムービー、モニター内蔵携帯型ビデオデッキ、モニター内蔵ムービーカメラ、コンパクトカメラ、一眼レフカメラ、レンズ付きフィルム、ノート型パソコン

ン、ノート型ワープロ、電子手帳、携帯電話、コードレス電話、ヒゲソリ、電動工具、電動ミキサー、自動車等に使用されることが好ましい。

【0052】

【実施例】以下に具体例をあげ、本発明をさらに詳しく説明するが、発明の主旨を越えない限り、本発明は実施例に限定されるものではない。

【0053】〔正極合剤ペーストの作成例；実施例、比較例〕正極活物質； LiCoO_2 （炭酸リチウムと四酸化三コバルトと3：2のモル比で混合したものをアルミナるつばにいれ、空气中、毎分2℃で750℃に昇温し4時間仮焼した後、さらに毎分2℃の速度で900℃に昇温しその温度で8時間焼成し解砕したもの。中心粒子サイズ5μm、洗浄品50gを100mlの水に分散した時の分散液の電導度は0.6mS/m、pHは10.1、窒素吸着法による比表面積は0.42m²/g）を200gとアセチレンブラック10gとを、ホモジナイザーで混合し、続いて結着剤として2-エチルヘキシルアクリレートとアクリル酸とアクリロニトリルの共重合体の水分散物（固形分濃度50重量%）を8g、濃度2重量%のカルボキシメチルセルロース水溶液を60gを加え混練混合し、さらに水を50gを加え、ホモジナイザーで攪拌混合し、正極合剤ペーストを作成した。

〔負極合剤ペーストの作成例〕負極活物質； SnGeO_3 、 B_2O_3 、 P_2O_5 、 MgO 、 K_2O 、 O_2 （一酸化錫6.7g、ピロリン酸錫10.3g、三酸化二硼素1.7g、炭酸カリウム0.7g、酸化マグネシウム0.4g、二酸化ゲルマニウム1.0gを乾式混合し、アルミナ製るつばに入れ、アルゴン雰囲気下15℃/分で1000℃まで昇温し、1100℃で12時間焼成した後、10℃/分で室温にまで降温し焼成炉より取り出したものを集め、ジェットミルで粉砕したもの、平均粒径4.5μm、 $\text{CuK}\alpha$ 線を用いたX線回折法において2θ値で28°付近に頂点を有するブロードなピークを有する物であり、2θ値で40°以上70°以下には結晶性の回折線は見られなかった。）を200g、導電剤（人造黒鉛）30gとホモジナイザーで混合し、さらに結着剤として濃度2重量%のカルボキシメチルセルロース水溶液50g、ポリフッ化ビニリデン10gとを加え混合したものと水を30g加えさらに混練混合し、負極合剤ペーストを作成した。

〔正極および負極電極シートの作成〕上記で作成した正極合剤ペーストをブレードコーターで厚さ30μmのアルミニウム箔集電体の両面に、塗布量400g/m²、圧縮後のシートの厚みが280μmになるように塗布

＊し、乾燥した後、ローラープレス機で圧縮成型し所定の大きさに裁断し、帯状の正極シートを作成した。さらにドライボックス（露点；-50℃以下の乾燥空気）中で遠赤外線ヒーターにて充分脱水乾燥し、正極シートを作成した。同様に、負極合剤ペーストを20μmの銅箔集電体に塗布し、上記正極シート作成と同様の方法で、塗布量70g/m²、圧縮後のシートの厚みが90μmである負極シートを作成した。

〔電解液調整例（実施例1～15）〕アルゴン雰囲気、200ccの細口のポリプロピレン容器に65.3gの炭酸ジエチルをいれ、これに液温が30℃を越えないように注意しながら、22.2gの炭酸エチレンを少量ずつ溶解した。次に、0.4gの LiBF_4 、12.1gの LiPF_6 を液温が30℃を越えないように注意しながら、それぞれ順番に、上記ポリプロピレン容器に少量ずつ溶解した。得られた電解液は比重1.135で無色透明の液体であった。水分は18ppm（京都電子製 商品名MKC-210型カールフィsher水分測定装置で測定）、遊離酸分は24ppm（ブロムチモールブルーを指示薬とし、0.1規定NaOH水溶液を用いて中和滴定して測定）であった。さらにこの電解液に表1に記載の化合物を所定濃度になるようにそれぞれ溶解させ電解液を調整した。

〔シリンダー電池の作成例〕正極シート、微孔性ポリプロピレンフィルム製セパレーター、負極シートおよびセパレーターの順に積層し、これを渦巻き状に巻回した。この巻回体を負極端子を兼ねるニッケルメッキを施した鉄製の有底円筒型電池缶に収納した。さらに電解液として表1に記載の添加剤を加えた電解液を電池缶内に注入した。正極端子を有する電池蓋をガスケットを介してかして円筒型電池を作成した。

【0054】〔比較例1〕実施例と同様の方法で、添加剤を加えていない電解液を使用して円筒型電池を作成した。

〔比較例2～3〕酸化物系負極活物質に変え、炭素系活物質（黒鉛粉末）を用い前記負極シートの作成と同様の方法で負極シートを作成し、表1の電解液をそれぞれ使用して円筒型電池を作成した。

【0055】上記の方法で作成した電池について、電流密度5mA/cm²、充電終止電圧4.1V、放電終止電圧2.8Vの条件で充放電し、放電容量およびサイクル寿命を求めた。それぞれの電池の容量（Wh）の比、およびサイクル性（充放電1回目に対する300回目容量の割合）を表1に示す。

【0056】

表1 実験結果

実験番号	添加剤	添加濃度 (mol/リットル)	初期容量 (%)	サイクル性 (%)
実施例1	リン酸トリメチル	0.001	1.0	80
実施例2	リン酸トリメチル	0.01	0.98	81

19				
実施例 3	リン酸トリメチル	0.05	0.97	82
実施例 4	リン酸トリオクチル	0.001	1.0	85
実施例 5	リン酸トリオクチル	0.01	1.01	85
実施例 6	リン酸トリオクチル	0.05	1.0	87
実施例 7	リン酸トリフェニル	0.01	0.99	84
実施例 8	トリブトキシエチルホス フェート	0.01	0.98	83
実施例 9	トリクレジルホスフェート	0.01	1.01	86
実施例 10	トリス（クロロエチル） ホスフェート	0.01	0.99	84
実施例 11	リン酸トリブチル	0.01	1.02	88
実施例 12	メチルエチレンホスフェ ート	0.01	0.96	82
実施例 13	フェニルエチレンホス フェート	0.01	0.98	86
実施例 14	トリメチロールエタン ホスフェート	0.01	1.0	82
実施例 15	メチルジエチルホスフェ ート	0.01	1.0	82
比較例 1	無し	0	1.0	70
比較例 2	無し	0	0.80	75
比較例 3	リン酸トリメチル	0.01	0.81	80

【0057】本発明の酸化物系負極活物質を使用した電池は、炭素系負極活物質を使用した電池に対し、容量が大きく、さらに、リン酸トリエステル添加によるサイクル性のが向上しており、向上率は炭素系負極活物質を用いたものよりも大きい。

【0058】

【発明の効果】本発明のようにリン酸トリエステルを含有した電解液により、優れた充放電特性を有しさらには充放電繰り返しによる放電容量の劣化の少ない非水電解液二次電池を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】実施例に使用したシリンダー型電池の断面図を示す。

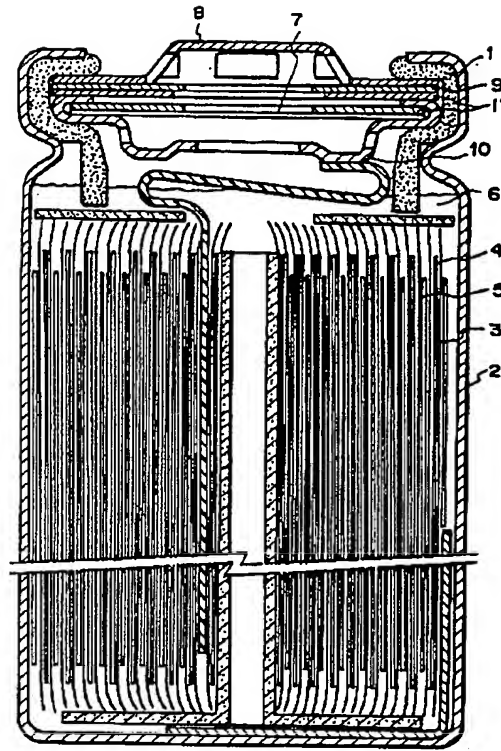
20

【符号の説明】

- 1 ポリプロピレン製ガスケット
- 2 負極端子を兼ねる負極缶（電池缶）
- 3 セパレーター
- 4 負極シート
- 5 正極シート
- 6 非水電解液
- 7 防爆弁体
- 8 正極端子を兼ねる正極キャップ
- 9 PTC素子
- 10 内部フタ体
- 11 リング体

30

【図1】



JAPANESE

[JP,09-223516,A]

CLAIMS DETAILED DESCRIPTION TECHNICAL FIELD PRIOR ART EFFECT OF THE INVENTION
TECHNICAL PROBLEM MEANS EXAMPLE DESCRIPTION OF DRAWINGS DRAWINGS

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

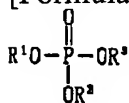
[Claim(s)]

[Claim 1] The nonaqueous electrolyte rechargeable battery characterized by containing at least one sort of trialkyl phosphate in this nonaqueous electrolyte in the negative electrode which mainly consists of an amorphous chalcogen compound and/or amorphous oxide, the nonaqueous electrolyte containing lithium salt, and the nonaqueous electrolyte rechargeable battery which consists of a separator containing three or more sorts of atoms chosen from the positive electrode which contains reversibly the ingredient in which occlusion emission is possible, periodic tables 1, 2, 13, and 14, and 15 group atom in a lithium.

[Claim 2] The nonaqueous electrolyte rechargeable battery according to claim 1 characterized by showing at least one sort of trialkyl phosphate contained in this nonaqueous electrolyte by the following general formula (1), (2), and (3).

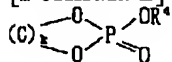
General formula (1)

[Formula 1]



(Among a formula, R1, R2, and R3 may be the same, or may differ from each other, and express the phenyl group which is not permuted [the alkyl group which is not permuted / a permutation or / a permutation, or].) General formula (2)

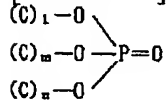
[Formula 2]



(R4 expresses among a formula the phenyl group which is not permuted [the alkyl group which is not permuted / a permutation or / a permutation, or].) - (C)- is the hydrocarbon of the shape of a straight chain, and the letter of branching, and k expresses the integer of 2-8.

General formula (3)

[Formula 3]



-(C)- is the hydrocarbon of the shape of a straight chain, and the letter of branching, and l, m, and n express the integer of 0-12.)

[Claim 3] The nonaqueous electrolyte rechargeable battery according to claim 1 to 2 with which the content of the trialkyl phosphate contained in this nonaqueous electrolyte at least one sort is characterized by being 10 % of the

weight from 0.001 % of the weight to the lithium salt contained in the electrolytic solution.

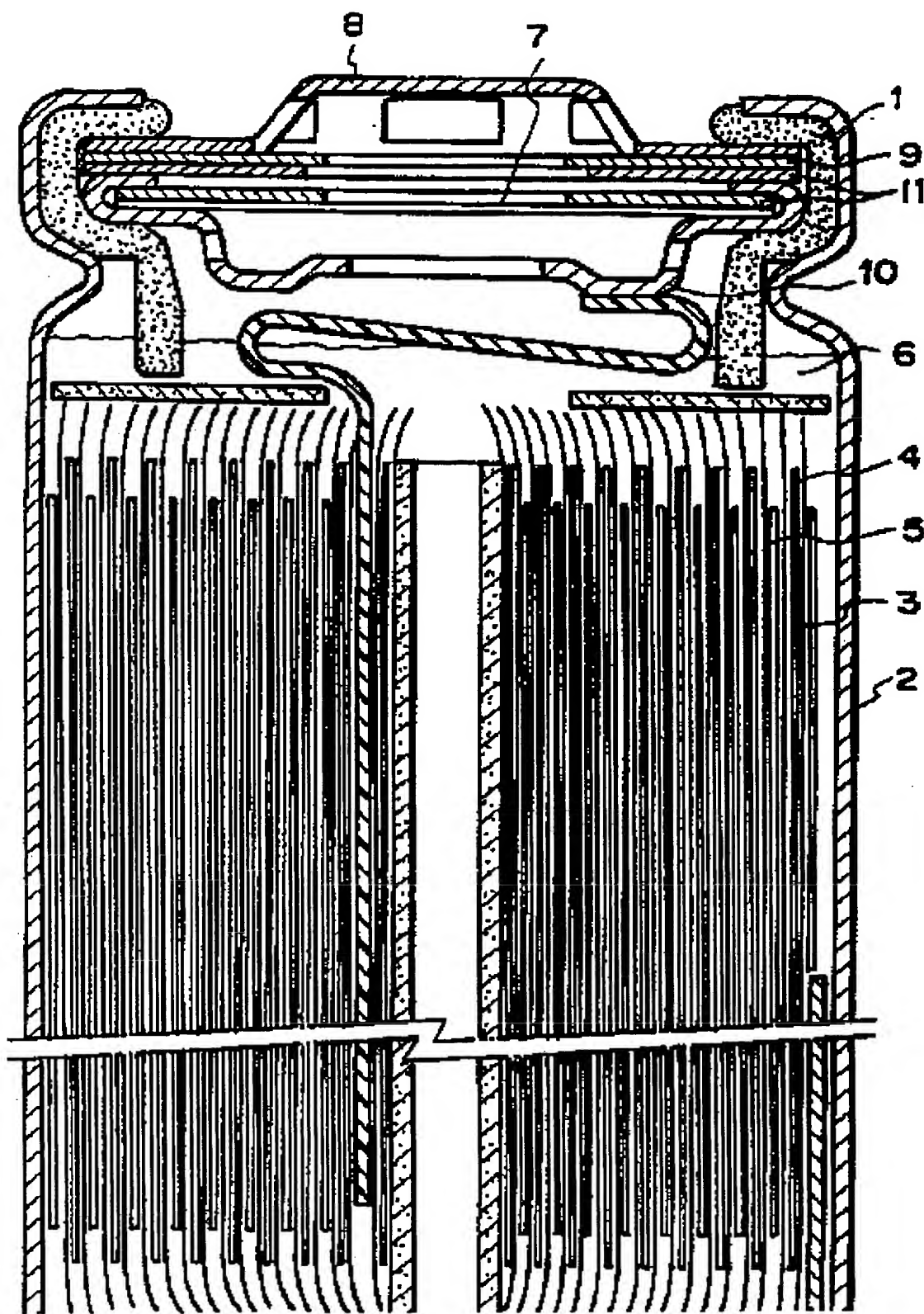
[Claim 4] lithium salt according to claim 3 -- at least -- LiBF_4 And/or, LiPF_6 it is -- nonaqueous electrolyte rechargeable battery characterized by things.

[Claim 5] A nonaqueous electrolyte rechargeable battery given in any 1 term of claims 1-4 to which a kind is characterized by the thing of this negative-electrode ingredient shown by the general formula (4) at least.

$\text{M}_1 \text{M}_2 \text{pM}_4 \text{qM}_6 \text{r}$ General formula (4)

It Pb(s). the inside of a formula, M_1 , and M_2 -- difference -- Si, germanium, and Sn -- it is chosen out of P, B, aluminum, and Sb -- at least -- a kind and M_4 it is chosen out of Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, calcium, Sr, and Ba -- a kind and M_6 [at least] are chosen from O, S, and Te -- in a kind, and p and q, Each 0.001-10r expresses the figure of 1.00-50 at least.

[Translation done.]



* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] the thing about the high capacity nonaqueous electrolyte rechargeable battery this invention excelled [rechargeable battery] in the charge-and-discharge cycle property -- it is -- a negative-electrode ingredient -- mainly -- an amorphous chalcogen compound -- and -- or it is related with amelioration of charge-and-discharge properties, such as a charge-and-discharge cycle life of a nonaqueous electrolyte rechargeable battery with a big discharge capacity which is an amorphous oxide.

[0002]

[Description of the Prior Art] Since it was the high activity which the so-called dendrite by which the lithium metal grew up to be arborescence generates, and the cause of internal short-circuit or the dendrite itself has in charge and discharge as a negative-electrode ingredient for nonaqueous electrolyte rechargeable batteries when they are used although a lithium metal and a lithium alloy are typical, risk, such as ignition, had been entailed. On the other hand, the baking carbonaceous ingredient in which insertion and emission are possible has come to be reversibly put in practical use in a lithium. Since itself has conductivity, a lithium metal may deposit on a carbonaceous ingredient in the case of overcharge or boosting charge, and the fault of this carbonaceous ingredient makes a dendrite deposit after all. In order to avoid this, a battery charger is devised, or the approach of lessening positive active material and preventing overcharge is adopted, but by the latter approach, since the amount per active material is limited therefore, discharge capacity will also be limited. Moreover, since a carbonaceous ingredient has the comparatively small consistency, discharge capacity will be restricted in the sense of the duplex that the capacity per volume is low. sticking by pressure or carrying out a laminating, and using a lithium foil for a carbon material -- JP,61-54165,A and JP,2-82447,A -- said -- 2-215062 -- said -- 3-122974 -- said -- 3-272571 -- said -- 5-144471 -- said -- 5-144472 -- said -- 5-144473 -- said -- although indicated by 5-151995, it was not what is using the carbon material as a negative-electrode active material, and essentially solves the above-mentioned problem.

[0003] On the other hand, it is negative-electrode ingredients other than a lithium metal, a lithium alloy, and a carbonaceous ingredient, TiS_2 which can do occlusion and emission of a lithium ion, LiTiS_2 (United States patent 983476th), WO_2 , and Fe_2O_3 A lithium compound (JP,3-112070,A), Nb_2O_5 (JP,62-59412,B, JP,2-82447,A), ferrous oxide, FeO and Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , cobalt oxide, CoO and Co_2O_3 , and Co_3O_4 (JP,3-291862,A) are known. The nonaqueous electrolyte rechargeable battery with the high discharge potential which each of these compounds has a low oxidation reduction potential, and is 3V class is not realizable. Moreover, what also satisfies discharge capacity is not made.

[0004] As what attains the nonaqueous electrolyte rechargeable battery in which average discharge voltage has the high discharge potential which is 3-3.6V class in order to improve the above-mentioned fault, using oxides, such as Sn, V, Si, B, and Zr, and those multiple oxides for a negative-electrode ingredient is proposed (JP,5-174818,A, this 6- 60867, this 6- 275267, this 6- 325765, this 6- 338324, EP- 615296). Although discharge capacity has large average discharge voltage at 3-3.6V class, and oxide, such as these [Sn, V, Si, B, and Zr], and those multiple

oxides do not almost have dendrite generating in a practical use field and gave the nonaqueous electrolyte rechargeable battery with very high safety by combining with the positive electrode of the transition-metals compound containing a certain kind of lithium, they had the problem that a charge-and-discharge cycle property was not enough.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The technical problem of this invention is raising the charge-and-discharge cycle property of a nonaqueous electrolyte rechargeable battery with a big discharge capacity.

[0006]

[Means for Solving the Problem] The technical problem of this invention was attained by the nonaqueous electrolyte rechargeable battery characterized by this electrolytic solution containing at least one sort of trialkyl phosphate in the positive electrode which contains reversibly the ingredient in which occlusion emission is possible for a lithium and a negative electrode, the nonaqueous electrolyte containing lithium salt, and the nonaqueous electrolyte rechargeable battery that consists of a separator.

[0007]

[Embodiment of the Invention] Although the desirable gestalt of this invention is lifted below, this invention is not limited to these.

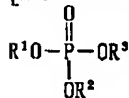
(1) The nonaqueous electrolyte rechargeable battery characterized by containing at least one sort of trialkyl phosphate in this nonaqueous electrolyte in the negative electrode which mainly consists of an amorphous chalcogen compound and/or amorphous oxide, the nonaqueous electrolyte containing lithium salt, and the nonaqueous electrolyte rechargeable battery which consists of a separator containing three or more sorts of atoms chosen from the positive electrode which contains reversibly the ingredient in which occlusion emission is possible, periodic tables 1, 2, 13, and 14, and 15 group atom in a lithium.

(A nonaqueous electrolyte rechargeable battery given in the term 1 characterized by showing at least one sort of trialkyl phosphate contained in 2 this nonaqueous electrolyte by the following general formula (1), (2), and (3).)

General formula (1)

[0008]

[Formula 4]

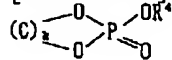


[0009] (Among a formula, R1, R2, and R3 may be the same, or may differ from each other, and express the phenyl group which is not permuted [the alkyl group which is not permuted / a permutation or / a permutation, or].)

General formula (2)

[0010]

[Formula 5]

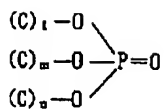


[0011] (R4 expresses among a formula the phenyl group which is not permuted [the alkyl group which is not permuted / a permutation or /, a permutation, or].) - (C)- is the hydrocarbon of the shape of a straight chain, and the letter of branching, and k expresses the integer of 2-8.

General formula (3)

[0012]

[Formula 6]



[0013] $(-\text{C})_l$ is the hydrocarbon of the shape of a straight chain, and the letter of branching, and l , m , and n express the integer of 0-12.)

(3) A nonaqueous electrolyte rechargeable battery given in either of the terms 1-2 to which the content of the trialkyl phosphate contained in this nonaqueous electrolyte at least one sort is characterized by being 10 % of the weight from 0.001 % of the weight to the supporting electrolyte contained in the electrolytic solution.

(4) a supporting electrolyte given in 3 -- at least -- LiBF_4 And/or, LiPF_6 it is -- nonaqueous electrolyte rechargeable battery characterized by things.

(5) A nonaqueous electrolyte rechargeable battery given in any 1 term of the terms 1-4 to which a kind is characterized by the thing of this negative-electrode ingredient shown by the general formula (4) at least.

M1 M2pM4qM6r General formula (4)

It Pb(s) . the inside of a formula, M1 , and M2 -- difference -- Si , germanium, and Sn -- It is a kind and M4 as being chosen out of P , B , aluminum, and Sb that it is few. That it is few as being chosen out of Li , Na , K , Rb , Cs , Mg , calcium, Sr , and Ba A kind, M6 It is a kind, and p and q as being chosen out of O , S , and Te that it is few. They are 0.001-10r respectively. The figure of 1.00-50 is expressed.

(6) A nonaqueous electrolyte rechargeable battery given in the term 5 to which a kind is characterized by the thing of this negative-electrode ingredient shown by the general formula (5) at least.

SnM3pM5qM7r General formula (5)

(M3 is chosen from Si , germanium, Pb , P , B , and aluminum among a formula -- a kind and M5 [at least] are chosen from Li , Na , K , Rb , Cs , Mg , calcium, Sr , and Ba -- a kind and M7 [at least] are chosen from O and S -- in a kind, p , and q , Each 0.001-10r expresses the figure of 1.00-50 at least.)

At least one sort of this positive-electrode ingredient (7) Lix CoO_2 and Lix NiO_2 , Lix MnO_2 , Lix Coa nickel (1-a) O_2 , and LixCob V (1-b) Oz , LixCob Fe (1-b) O_2 and Lix Mn 2O_4 , Lix Mnc Co (2-c) O_4 and Lix Mnc nickel (2-c) O_4 , Lix Mnc V (2-c) O_4 and Lix Mnc Fe (2-c) O_4 (among a formula) $x=0.0$ 2-1.2, $a=0.1$ to 0.9, $b=0.8$ to 0.98, $c=1.6$ -1.96, a nonaqueous electrolyte rechargeable battery given in the terms 1-6 characterized by ***** which is $z=2.01$ to 2.3.

[0014] A charge-and-discharge cycle property can be raised without spoiling the high capacity of a nonaqueous electrolyte rechargeable battery by making the electrolytic solution contain at least one sort of trialkyl phosphate. Although the example of the trialkyl phosphate of this invention is shown below, this invention is not limited to these. As trialkyl phosphate G. M.Kosolapoff and L.Maier, ed., "OrganicPhosphorus Compounds", vol.1-7, and Wiley-Interscience(1972)-(1976). Or edited by Society of Synthetic Organic Chemistry, Japan, an "organic phosphorous compound", Hakuhodo publication (1971), Chemistry of an R&D report No5" organic phosphorous compound, and trialkyl phosphate industrial" and given in CMC issue (1977) . (for example, as what is expressed with a general formula (1)) Trimethyl phosphate, phosphoric-acid triethyl, phosphoric-acid TORIPUROPURU, tributyl phosphate, Trioctyl phosphate tris phosphite chloro ethyl, phosphoric-acid TORIBUTOKISHI ethyl, Triphenyl phosphate, tricresyl phosphate, cresyl phenyl phosphate, As what is expressed with a general formula (2), Octyl diphenyl phosphate or tricyclohexyl phosphate : Methyl ethylene phosphate, Methyl trimethylene phosphate, ethyl ECHIEN phosphate, Propyl ethylene phosphate, phenylethylene phosphate, phenyl trimethylene phosphate,: Trimethylolethane phosphate etc, can be mentioned as what is expressed with a general formula (3).

[0015] The content of the trialkyl phosphate contained in the electrolytic solution has desirable 1. from 0.0001 in 0.1 mols /to an electrolytic-solution solvent, and its 1. is still more desirable in 0.1 mols /from 0.001. As a content of the trialkyl phosphate to the supporting electrolyte contained in the electrolytic solution, 10 % of the weight is desirable from 0.001 % of the weight, and 0.01 - 5 % of the weight is desirable.

[0016] Generally the electrolytic solution consists of supporting electrolytes dissolved in a solvent and its solvent,

and its lithium salt (an anion and lithium cation) is desirable. As a solvent of the electrolytic solution which can be used by this invention, propylene carbonate, Ethylene carbonate, butylene carbonate, dimethyl carbonate, Diethyl carbonate, methylethyl carbonate, gamma-butyrolactone, Methyl formate, methyl acetate, 1, 2-dimethoxyethane, a tetrahydrofuran, 2-methyl tetrahydrofuran, dimethyl sulfoxide, 1, 3-dioxolane, A formamide, dimethylformamide, dioxolane, dioxane, An acetonitrile, nitromethane, ethyl mono-glyme, trialkyl phosphate, Trimethoxy methane, a dioxolane derivative, a sulfolane, 3-methyl-2-oxazolidinone, Aprotic organic solvents, such as propylene carbonate derivative, tetrahydrofuran derivative, ethyl ether, 1, and 3-propane ape ton, can be mentioned, and these kinds or two sorts or more are mixed and used. The solvent of a carbonate system is desirable and that in which annular carbonate and/or un-annular carbonate were included is desirable in inside. as annular carbonate -- ethylene carbonate and propylene carbonate -- ** -- it is desirable. Moreover, as for un-annular carbonate and the bottom, it is desirable to include diethyl carbonate, dimethyl carbonate, and methylethyl carbonate. As lithium salt which dissolves in these solvents that can be used by this invention For example, LiClO_4 , LiBF_4 , LiPF_6 , and LiCF_3SO_3 , LiCF_3CO_2 , LiAsF_6 , LiSbF_6 , $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$, a low-grade aliphatic-carboxylic-acid lithium, Li salts, such as LiAlCl_4 , LiCl , LiBr , LiI , a chloro borane lithium, and 4 phenyl lithium borate, can be raised, and these kinds or two sorts or more can be mixed and used. It is LiBF_4 especially. And/or LiPF_6 What was dissolved is desirable. Although especially the concentration of a supporting electrolyte is not limited, its 0.2-3 mols per 1l. of electrolytic solutions are desirable. As the electrolytic solution which can be used by this invention, they are LiCF_3SO_3 , LiClO_4 , and LiBF_4 to the electrolytic solution which mixed suitably ethylene carbonate, propylene carbonate, 1, 2-dimethoxyethane, dimethyl carbonate, or diethyl carbonate. And/or LiPF_6 The included electrolytic solution is desirable. They are LiCF_3SO_3 , LiClO_4 , and LiBF_4 especially to a mixed solvent with propylene carbonate or ethylene carbonate, 1 and 2-dimethoxyethane and/, or diethyl carbonate. And/or LiPF_6 The included electrolytic solution is desirable and it is ethylene carbonate and LiPF_6 especially at least. What is included is desirable. although especially the amount that adds these electrolytic solutions in a cell is not limited -- positive active material, the amount of a negative-electrode ingredient, and the size of a cell -- **** for initial complements -- things are made.

[0017] Hereafter, other ingredients and manufacture approaches for making the nonaqueous electrolyte rechargeable battery of this invention are explained in full detail. forward and the negative electrode used for the nonaqueous electrolyte rechargeable battery of this invention -- a positive electrode -- a mixture or a negative electrode -- a mixture can be painted on a charge collector and can be made. a positive electrode or a negative electrode -- everything but positive active material or a negative-electrode ingredient can be looked like [a mixture], respectively, and can contain an electric conduction agent, a binder, a dispersant, a filler, an ion electric conduction agent, a pressure enhancement agent, and various additives in it, respectively.

[0018] As for the negative-electrode ingredient used by this invention, it is desirable that it is mainly amorphous at the time of cell inclusion. An amorphous substance is an object which has the broadcloth dispersion band which has top-most vertices from 20 degrees to 40 degrees with 2theta value with the X-ray diffraction method which is said here, and which used CuK alpha rays, and you may mainly have a crystalline diffraction line. the strongest reinforcement is 500 or less times of the diffraction line intensity of the top-most vertices of the broadcloth dispersion band looked at by 20 degrees or more 40 degrees or less with 2theta value among the crystalline diffraction lines preferably looked at by 40 degrees or more 70 degrees or less with 2theta value -- desirable -- further -- desirable -- 100 or less times -- it is -- especially -- desirable -- 5 or less times -- it is -- most -- desirable -- It is not having a crystalline diffraction line.

[0019] As for the negative-electrode ingredient used by this invention, being expressed with the following general formula (4) is desirable.

M1 M2pM4qM6r General formula (4)

The inside of a formula, M1, and M2 As being chosen out of Si, germanium, Sn, Pb, P, B, aluminum, and Sb in difference, it is a kind as it is few, and it is Si, germanium, Sn, P, B, and aluminum preferably, and they are Si, Sn, P, B, and aluminum especially preferably. M4 As being chosen out of Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, calcium, Sr, and Ba,

it is a kind as it is few, and it is K, Cs, Mg, and calcium preferably, and they are Cs and Mg especially preferably. M6 As being chosen out of O, S, and Te, it is a kind as it is few, and it is O and S preferably, and is O especially preferably. p q It is 0.001-10 respectively, is 0.01-5 preferably, and is 0.01-2 especially preferably. r is 1.00-50, is 1.00-26 preferably, and is 1.02-6 especially preferably. M1 and M2 Especially a valence may not be limited, and may be an independent valence, or may be the mixture of each valence. Moreover, M1, M2, and M4 A ratio is M2. And M4 M1 It can receive, can be made to change continuously in the range of the 0.001-10-mol equivalent, responds to it, and is M6. An amount (it sets to a general formula (4) and is the value of r) also changes continuously.

[0020] Also in the compound mentioned above, it sets to this invention, and is M1. The case where it is Sn is desirable and is expressed with a general formula (5).

SnM3pM5qM7r General formula (5)

The inside of a formula, and M3 As being chosen out of Si, germanium, Pb, and P, B and aluminum, it is a kind as it is few, and it is Si, germanium, and P, B and aluminum preferably, and they are Si, and P, B and aluminum especially preferably. M5 As being chosen out of Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, calcium, Sr, and Ba, it is a kind as it is few, and it is Cs and Mg preferably, and is Mg especially preferably. M7 As being chosen out of O and S, it is a kind as it is few, and it is O preferably. p q It is 0.001-10 respectively, is 0.01-5 preferably, is 0.01-1.5 still more preferably, and is 0.7-1.5 especially preferably. r It is ** 1.00-50, is 1.00-26 preferably, and is 1.02-6 especially preferably.

[0021] Although the example of the negative-electrode ingredient of this invention is shown below, this invention is not limited to these. SnAl 0.4B0.5P0.5K0.1O3.65 and SnAl0.4 B0.5 P0.5 Na 0.2O3.7, SnAl0.4 B0.3 P0.5 Rb 0.2O3.4, SnAl0.4 B0.5 P0.5 Cs0.1 O3.65, SnAl0.4 B0.5 P0.5 K0.1 germanium 0.05O3.85, SnAl0.4 B0.5 P0.5 K0.1 Mg0.1 germanium 0.02O3.83, and SnAl0.4 B0.4P0.4 O3.2, SnAl 0.3B0.5P0.2O2.7 and SnAl 0.3B0.5P0.2O2.7, SnAl0.4 B0.5 P0.3 Ba0.08Mg 0.08O3.26, SnAl0.4B0.4P0.4 Ba 0.08O3.28, SnAl 0.4B0.5P0.5O3.6, and SnAl0.4 B0.5 P0.5 Mg 0.1O3.7.

[0022] SnAl0.5 B0.4 P0.5 Mg0.1 F0.2 O3.65 and SnB0.5 P0.5 Li0.1 Mg 0.1F0.2O3.05, SnB0.5 P0.5 K0.1 Mg 0.1F0.2O3.05, SnB0.5 P0.5 K0.05Mg0.05F0.1 O3.03, and SnB0.5 P0.5 K0.05Mg 0.1F0.2O3.03, SnAl0.4 B0.5 P0.5 Cs0.1 Mg 0.1F0.2O3.65, SnB0.5 P0.5 Cs0.05Mg0.05F0.1 O3.03, and SnB0.5 P0.5 Mg0.1 F0.1 O3.05 and SnB0.5 P0.5 Mg0.1 F0.2 O3 and SnB0.5 P0.5 Mg0.1 F0.06O3.07 and SnB0.5 P0.5 Mg 0.1F0.14O3.03, SnPBa 0.08O3.58, SnPK 0.1O3.55, SnPK0.05Mg 0.05O3.58, SnPCs 0.1O3.55, SnPBa0.08F0.08O3.54, and SnPK0.1 Mg 0.1F0.2O3.55, SnPK0.05Mg0.05F0.1 O3.53, SnPCs0.1 Mg 0.1F0.2O3.55, SnPCs0.05Mg0.05F0.1 O3.53.

[0023] Sn1.1 aluminum 0.4B0.2P0.6 Ba0.08F0.08O3.54 and Sn1.1 aluminum0.4 B0.2P0.6 Li0.1 K0.1 Ba0.1 F0.1 O3.65 and Sn1.1 aluminum0.4 B0.4 P0.4 Ba 0.08O3.34, Sn1.1 aluminum0.4 PCs 0.05O4.23, Sn1.1 aluminum0.4 PK 0.05O4.23, and Sn1.2 aluminum0.5 B0.3 P0.4 Cs 0.2O3.5, Sn1.2 aluminum 0.4B0.2P0.6 Ba 0.08O3.68 and Sn1.2 aluminum0.4 B0.2 P0.6 Ba0.08F0.08O3.64, Sn1.2 aluminum0.4 B0.2P0.6 Mg0.04Ba 0.04O3.68, Sn1.2 aluminum0.4 B0.3 P0.5 Ba0.08O3.58, and Sn1.3 aluminum0.3 B0.3 P0.4 Na 0.2O3.3 and Sn1.3 aluminum0.2 B0.4 P0.4 calcium 0.2O3.4, Sn1.3 aluminum0.4 B0.4 P0.4 Ba 0.2O3.6, Sn1.4 aluminum0.4 PK 0.2O4.6, Sn1.4 aluminum0.2 Ba0.1 PK 0.2O4.45, and Sn1.4 aluminum0.2 Ba0.2 PK 0.2O4.6, Sn1.4 aluminum0.4 Ba0.2 PK0.2 Ba 0.1F0.2O4.9, Sn1.4 aluminum0.4 PK 0.3O4.65 and Sn1.5 aluminum0.2 PK 0.2O4.4, Sn1.5 aluminum0.4 PK 0.1O4.65, Sn1.5 aluminum0.4 PCs 0.05O4.63, Sn1.5 aluminum0.4 PCs0.05Mg 0.1F0.2O4.63.

[0024] SnSi0.5 aluminum0.1 B0.2 P0.1 calcium 0.4O3.1, SnSi0.4 aluminum 0.2B0.4O2.7 and SnSi0.5 aluminum0.2 B0.1 P0.1 Mg 0.1O2.8, SnSi0.6 aluminum 0.2B0.2O2.8, SnSi0.5 aluminum 0.3B0.4P0.2 O3.55 and SnSi0.5 aluminum0.3 B0.4 P0.5O4.30 and SnSi0.6 aluminum 0.1B0.1P0.3O3.25 and SnSi0.6 aluminum0.1 B0.1 P0.1 Ba 0.2O2.95, SnSi0.6 aluminum0.1 B0.1 P0.1 calcium0.2 O2.95, and SnSi0.6 aluminum0.4 B0.2 Mg 0.1O3.2, SnSi0.6 aluminum 0.1B0.3P0.1O3.05, and SnSi0.6 aluminum0.2 Mg 0.2O2.7, SnSi0.6 aluminum0.2 calcium 0.2O2.7 and SnSi0.6 aluminum 0.2P0.2O3, SnSi 0.6B0.2P0.2O3 and SnSi0.8 aluminum 0.2O2.9, SnSi0.8 aluminum 0.3B0.2P0.2O3.85 and SnSi 0.8B0.2O2.9, SnSi0.8 Ba 0.2O2.8, SnSi0.8 Mg 0.2O2.8, SnSi0.8 calcium 0.2O2.8, and SnSi 0.8P0.2O3.1.

[0025] Sn_{0.9} Mn_{0.3} B_{0.4} P_{0.4} calcium_{0.1} Rb_{0.1} O_{2.95} and Sn_{0.9} Fe_{0.3} B_{0.4} P_{0.4} calcium_{0.1} Rb_{0.1} O_{2.95} and Sn_{0.8} Pb_{0.2} calcium_{0.1} P_{0.9} O_{3.35} and Sn_{0.3} germanium_{0.7} Ba_{0.1} P_{0.9} O_{3.35} and Sn_{0.9} Mn_{0.1} Mg_{0.1} P_{0.9} O_{3.35}, Sn_{0.2} Mn_{0.8} Mg_{0.1} P_{0.9} O_{3.35}, Sn_{0.7} Pb_{0.3} calcium_{0.1} P_{0.9} O_{3.35}, Sn_{0.2} germanium_{0.8} Ba_{0.1} P_{0.9} O_{3.35}.

[0026] The chemical formula of the compound which baking was carried out [above-mentioned] and obtained is computable from the weight difference of the fine particles before and behind baking as inductively-coupled-plasma (ICP) emission spectrochemical analysis and a brief method as a measuring method.

[0027] 50-700-mol% per negative-electrode ingredient of the amount of light metal insertion to the negative-electrode ingredient of this invention is good until it approximates it to the deposition potential of the light metal, but although it is desirable, it is especially desirable, for example. [100-600-mol% of] Many the burst sizes are so desirable that there are to the amount of insertion. The insertion approach of a light metal has electrochemical and the desirable chemical and thermal approach. The approach of inserting electrochemically the light metal contained in positive active material and the approach of an electrochemical process of inserting in a direct electrochemistry target from a light metal or its alloy are desirable. The chemical approach has mixing with a light metal, contact or an organic metal, for example, butyl lithium etc., and the approach of making it react. An electrochemical process and the chemical approach are desirable. This especially light metal has a lithium or a desirable lithium ion.

[0028] In this invention, by using the compound shown by the general formula (4) as shown above, and (5) mainly as a negative-electrode ingredient, and the charge-and-discharge cycle property was more excellent, safety is high at high discharge voltage and high capacity, and the nonaqueous electrolyte rechargeable battery excellent in the high current characteristic can be obtained. In this invention, the outstanding effectiveness's especially being acquired is using the compound with which Sn's is contained and the valence of Sn exists with divalent as a negative-electrode ingredient. It can ask for the valence of Sn by chemical titration actuation. For example, it can analyze by the approach of a publication to 165 pages of Physics and Chemistry of Glasses Vol.8 No.4 (1967). Moreover, it is also possible to determine from the Knight shift by solid-state nuclear-magnetic-resonance (NMR) measurement of Sn. For example, it sets to broad measurement and Metal Sn (zerovalent Sn) is Sn (CH₃)₄. To receiving and a peak appearing in a low magnetic field extremely with near 7000 ppm, in SnO (= divalent), it appears near 100 ppm, and appears near -600 ppm in SnO₂ (= tetravalence). Thus, since a Knight shift is greatly dependent on the valence of Sn which is a central metal when it has the same ligand, the decision of a valence is attained in the peak location required in ¹¹⁹Sn-NMR measurement. Various compounds can be included in the negative-electrode ingredient of this invention. For example, transition metals (Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, nickel, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, a lanthanoids system metal, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg) and a periodic-table 17 group element (F, Cl) can be included. Moreover, the dopant of the various compounds (for example, compound of Sb, In, and Nb) which raise electronic conduction nature may also be included. 0-20-mol% of the amount of the compound to add is desirable.

[0029] the synthesis method of the multiple oxide which makes a subject the oxide shown by the general formula (4) in this invention, and (5) -- the calcinating method and a solution method -- any approach is employable. For example, it is M1 when the calcinating method is explained to a detail. A compound and M2 A compound and M4 What is necessary is to mix a compound (for Si, germanium, Sn, Pb, P, B, aluminum, Sb, and M4 to be Mg, calcium, Sr, and Ba in difference for M1 and M2), and just to make it calcinate. As an Sn compound, for example, SnO, SnO₂, and Sn₂O₃, Sn₇O₁₃ and [Sn₃O₄ and] H₂O, Sn₈O₁₅, the first tin of hydroxylation, The second tin of oxy-hydroxylation, stannous acid, tin, the first tin of phosphoric acid, alt.stannic acid, metastannic acid, Para stannic acid, tin, the second tin of fluoridation, stannous chloride, a stannic chloride, the first tin of a pyrophosphoric acid, Lynn-ized tin, the first tin of sulfuration, a tin bisulfide, etc. can be mentioned. As an Si compound, hydro silane compounds, such as alkoxysilane compounds, such as organosilicon compounds, such as SiO₂, SiO, a tetramethylsilane, and a tetraethyl silane, a tetramethoxy silane, and a tetra-ethoxy silane, and a TORIKURORO hydro silane, can be mentioned. As a germanium compound, alkoxy germanium compounds, such as GeO₂, GeO, a germanium tetra-methoxide, and germanium tetra-ethoxide, etc. can be mentioned. As a Pb

compound, PbO_2 , PbO , Pb_2O_3 , Pb_3O_4 , a lead nitrate, lead carbonate, lead formate, lead acetate, a lead tetraacetate, tartaric-acid lead, lead JIETOKISHIDO, lead JI (isopropoxide), etc. can be mentioned. As a P compound, a phosphorus pentaoxide, phosphorus oxychloride, a phosphorus pentachloride, a phosphorus trichloride, phosphorus tribromide, a trimethyl phosphoric acid, a triethyl phosphoric acid, a TORIPURO pill phosphoric acid, the first tin of a pyrophosphoric acid, phosphoric-acid boron, etc. can be mentioned. As a B compound, for example, 32 boron oxide, boron trichloride, boron tribromide, boron carbide, a way acid, way acid TORIMECHIRU, way acid triethyl, tripropyl borate, way acid tributyl, boron phosphide, phosphoric-acid boron, etc. can be mentioned. As an aluminum compound, an aluminum oxide (alpha-alumina, beta-alumina), an aluminum silicate, aluminum triisopropoxide, tellurous-acid aluminum, an aluminum chloride, HOU-ized aluminum, aluminium phosphide, aluminium phosphate, lactic-acid aluminum, way acid aluminum, aluminum sulfate, an aluminum sulfate, HOU-ized aluminum, etc. can be mentioned. As a Sb compound, for example, 3 oxidization 2 antimony, triphenyl antimony, etc. can be mentioned.

[0030] As Mg, calcium, Sr, and a Ba compound, each oxidation salt, a hydroxylation salt, a carbonate, phosphate, a sulfate, a nitrate, an aluminium compound, etc. can be mentioned.

[0031] As baking conditions, it is 6 degrees C or more 2000 degrees C or less that it is 4-degree-C [or more]/m programming rate of 2000 degrees C or less as a programming rate desirable still more preferably. Are 10 degrees C or more 2000 degrees C or less, and it is especially preferably desirable as a burning temperature that it is [250 degrees-C or more] 1500 degrees C or less. It is 350 degrees C or more 1500 degrees C or less still more preferably, and is 500 degrees C or more 1500 degrees C or less especially preferably. And it is desirable that it is 100 or less hours as firing time for 0.01 hours or more. It is 70 or less hours still more preferably for 0.5 hours or more, and is 20 or less hours especially preferably for 1 hour or more. And it is below 4-degree-C or more 107 ** that it is below 2-degree-C [or more]/m 107 ** as a temperature fall rate desirable still more preferably, and it is below 6-degree-C or more 107 ** especially preferably, and is 10 degrees C or more 107 degrees C or less especially preferably. The programming rate in this invention is the mean velocity of a temperature rise until it reaches "80% of burning temperature (degree-C display)" from "50% of burning temperature (degree-C display)", and the temperature fall rate in this invention is the mean velocity of a temperature reduction until it reaches "50% of burning temperature (degree-C display)" from "80% of burning temperature (degree-C display)." You may cool all over a firing furnace and a temperature fall is taken out outside a firing furnace again, for example, may be supplied underwater and may be cooled. moreover, gun given in 217 pages (Gihodo Shuppan 1987) of ceramic processing -- law -Hammer-Anvil -- law -slap -- law -- the - gas atomizing method, the plasma-spraying method, a centrifugal quenching method, and melt drag -- super-quenching methods, such as law, can also be used. Moreover, you may cool using the single roller method given in 172 pages (Maruzen 1991) of new glass handbooks, and a congruence roller. In the case of the ingredient fused during baking, a baking object may be taken out continuously, supplying a raw material during baking. It is desirable to stir melt in the case of the ingredient fused during baking.

[0032] Oxygen content is an ambient atmosphere below 5 volume % preferably, and a baking gas ambient atmosphere is an inert gas ambient atmosphere still more preferably. Nitrogen, an argon, helium, a krypton, a xenon, etc. are mentioned as inert gas.

[0033] The average grain size of the compound shown by the general formula (4) used by this invention and (5) has desirable 0.1-60 micrometers, especially its 1.0-30 micrometers are desirable, and its 2.0-20 micrometers are still more desirable. In order to make it a predetermined grain size, the grinder and classifier which were known well are used. For example, a mortar, a ball mill, a sand mill, a vibration ball mill, a satellite ball mill, a planet ball mill, a revolution air-current mold jet mill, a screen, etc. are used. At the time of grinding, wet grinding which made organic solvents, such as water or a methanol, live together can also be performed if needed. It is desirable to perform a classification, in order to consider as a desired particle size. As the classification approach, there is especially no limitation and it can use a screen, a pneumatic elutriation machine, an elutriation, etc. if needed. A classification can use dry type and wet.

[0034] It is more desirable to mix and compound as a desirable lithium content transition-metals oxide positive-

electrode ingredient, so that the mole ratio of the sum total of a lithium compound / transition-metals compound (at least one sort chosen from Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, nickel, Mo, and W with transition metals here) may be set to 0.3-2.2 rather than being used by this invention. It is desirable to mix and compound so that the mole ratio of the sum total of a lithium compound / transition-metals compound (at least one sort chosen from V, Cr, Mn, Fe, Co, and nickel with transition metals here) may be set to 0.3-2.2 as an especially desirable lithium content transition-metals oxide positive-electrode ingredient used by this invention. It is desirable that the especially desirable lithium content transition-metals oxide positive-electrode ingredients used by this invention are Lix QOy (Q is mainly the transition metals with which a kind contains Co, Mn, nickel, V, and Fe at least here), $x=0.02-1.2$, and $y=1.4-3$. As Q, aluminum, Ga, In, germanium, Sn, Pb, Sb, Bi, Si, P, B, etc. may be mixed in addition to transition metals. 0-30-mol% of the amount of mixing is desirable to transition metals.

[0035] As a desirable lithium content metallic-oxide positive-electrode ingredient, to the pan used by this invention Lix CoO₂, Lix NiO₂, Lix MnO₂, and Lix Coa nickell-a O₂, Lix Cob V1-b Oz and Lix Cob Fe1-b O₂, Lix Mn 2O₄, Lix Mnc Co2-c O₄, and Lix Mnc nickel2-c O₄, Lix Mnc V2-c O₄ and Lix Mnc Fe2-c O₄ (it is $x=0.02-1.2$, $a=0.1$ to 0.9, $b=0.8$ to 0.98, $c=1.6-1.96$, and $z=2.01-2.3$ here) are raised. As most desirable lithium content transition-metals oxide positive-electrode ingredient used by this invention, Lix CoO₂, Lix NiO₂, Lix MnO₂, Lix Coa nickell-aO₂, Lix Mn 2O₄, and Lix Cob V1-b Oz (it is $x=0.02-1.2$, $a=0.1$ to 0.9, $b=0.9$ to 0.98, and $z=2.01-2.3$ here) are raised. Here, the x above-mentioned values are values before charge-and-discharge initiation, and are fluctuated by charge and discharge.

[0036] If it is the electronic conduction nature ingredient which does not cause a chemical change in the constituted cell as a conductive carbon compound which can be used by this invention, it is good anything. As an example, carbon black, such as graphite, such as artificial graphites, such as elevated-temperature baking objects, such as natural graphites, such as flaky graphite, a scale-like graphite, and an earthy graphite, petroleum coke, coal corks, celluloses, a saccharide, and a mesophase pitch, and a vapor growth graphite, acetylene black, furnace black, KETCHIEN black, channel black, lamp black, and thermal black, an asphalt pitch, a coal tar, activated carbon, a meso fuze pitch, the poly acene, etc. can be raised. In these, graphite and carbon black are desirable. As electric conduction agents other than a carbon system, independent or such mixture can be included for conductive metallic oxide, such as conductive whiskers, such as metal powders, such as conductive fiber, such as a metal fiber, copper, nickel, aluminum, and silver, a zinc oxide, and potassium titanate, and titanium oxide, etc. if needed.

[0037] As for the addition to the binder layer of an electric conduction agent, it is desirable that it is 6 - 50 % of the weight to a negative-electrode ingredient or a positive-electrode ingredient, and it is especially desirable that it is 6 - 30 % of the weight. in carbon or a graphite, it is 6 - 20 % of the weight -- especially, it is desirable.

[0038] the electrode used by this invention -- as a binder for holding a mixture, kinds or such mixture can be used for the polymer which has polysaccharide, thermoplastics, and rubber elasticity. As a desirable binder, starch, a carboxymethyl cellulose, A cellulose, diacetyl cellulose, methyl cellulose, hydroxyethyl cellulose, Hydroxypropylcellulose, alginic-acid Na, polyacrylic acid, Polyacrylic acid Na, a polyvinyl phenol, polyvinyl methyl ether, Polyvinyl alcohol, a polyvinyl pyrrolidone, polyacrylamide, Water-soluble polymers, such as PORIHIDOROKISHI (meta) acrylate and a styrene maleic-acid copolymer, Polyvinyl chloride, poly tetrapod FURURORO ethylene, polyvinylidene fluoride, A tetra-FURURORO ethylene-hexa FURURORO propylene copolymer, a vinylidene fluoride-tetra-FURURORO ethylene-hexa FURURORO propylene copolymer, Polyethylene, polypropylene, an ethylene-propylene-diene terpolymer (EPDM), Sulfonation EPDM, polyvinyl-acetal resin, a methylmetaacrylate, The acrylic ester (meta) copolymer containing acrylic ester (meta), such as 2-ethylhexyl acrylate, The polyvinyl ester copolymer containing vinyl ester, such as an acrylic ester-acrylonitrile copolymer and vinyl acetate, (Meta) A styrene butadiene copolymer, an acrylonitrile butadiene copolymer, Polybutadiene, neoprene rubber, a fluororubber, polyethylene oxide, An emulsion (latex) or suspension, such as polyester polyurethane resin, polyether polyurethane resin, polycarbonate polyurethane resin, polyester resin, phenol resin, and an epoxy resin, can be mentioned. The latex of a polyacrylic ester system, a carboxymethyl cellulose, polytetrafluoroethylene, and polyvinylidene fluoride are especially desirable. these binders are independent -- or it can mix and use. if there are

few additions of the binder -- an electrode -- if the holding power and cohesive force of a mixture are weak, and cycle nature is bad and there is again, the electrode volume will increase, electrode unit volume or the capacity per unit weight will decrease, conductivity falls further and capacity decreases. [too many] Although especially the addition of a binder is not limited, its 1 - 30 % of the weight is especially desirable, and its 2 - 10 % of the weight is desirable.

[0039] the negative electrode of this invention -- a mixture or a positive electrode -- a mixture -- it is desirable to perform adjustment of a paste by the drainage system. a mixture -- an active material and an electric conduction agent are mixed first, a binder (the suspension of resin fine particles or emulsion (latex)-like thing) and water are added, kneading mixing is carried out, succeedingly, it can distribute by stirring mixers, such as a mixer, a homogenizer, a dissolver, a planetary mixer, a paint shaker, and a sand mill, and the disperser, and adjustment of a paste can be performed. the mixture of the adjusted positive active material or a negative-electrode active material - on a charge collector, a paste is applied, (coat) dried and compressed and is mainly used. Although spreading can be performed by various approaches, the reverse roll method, the direct rolling method, the blade method, the knife method, the extrusion method, the curtain method, the gravure method, the bar method, a dip method, and the squeeze method can be mentioned, for example. The blade method, the knife method, and the extrusion method are desirable. As for spreading, it is desirable to carry out the rate for 0.1-100m/. under the present circumstances, a mixture -- according to the liquid nature of a paste, and drying, the surface state of a good spreading layer can be acquired by selecting the above-mentioned method of application. Although the thickness, die length, and width of the spreading layer are decided with the magnitude of a cell, the thickness of a spreading layer is in the condition compressed after desiccation, and especially its 1-2000 micrometers are desirable.

[0040] the approach generally adopted can be used as a pellet, or the desiccation for moisture removal of a sheet or the dehydration approach, and independent in hot blast, a vacuum, infrared radiation, far infrared rays, an electron ray, and a damp wind -- or it can combine and use. The range of temperature of 80-350 degrees C is desirable, and it is especially desirable. [of the range which is 100-250 degrees C] moisture content -- the cell whole -- 2000 ppm or less -- desirable -- a positive electrode -- a mixture and a negative electrode -- it is desirable to make it 500 ppm or less in a mixture or the electrolytic solution, respectively in respect of charge-and-discharge cycle nature.

[0041] a sheet-like electrode -- although compression of a mixture can use the press approach generally adopted, a die-press method and its calender pressing method are especially desirable. Especially press ** is 10kg/cm² - 3 t/cm², although not limited. It is desirable. The pressing speed of the calender pressing method has the amount of desirable 0.1-50m/. Press temperature has desirable room temperature -200 degree C.

[0042] As the quality of the material, it is aluminum, stainless steel, nickel, titanium, or these alloys at a positive electrode, the base materials, i.e., the charge collector, of the positive electrode which can be used by this invention, and a negative electrode, they are copper, stainless steel, nickel, titanium, or these alloys at a negative electrode, and are a foil, an expanded metal, a punching metal, and a wire gauze as a gestalt. Especially, to a positive electrode, copper foil is [aluminium foil and a negative electrode] desirable.

[0043] The separator which can be used by this invention has large ion transmittance, and it has a predetermined mechanical strength, and that what is necessary is just an insulating thin film, as the quality of the material, an olefin system polymer, a fluorine system polymer, a cellulose system polymer, polyimide, nylon, a glass fiber, and an alumina fiber are used, and a nonwoven fabric, textile fabrics, and a microporous film are used as a gestalt. Especially, as the quality of the material, the mixture of polypropylene, polyethylene, polypropylene, the mixture of polyethylene and polypropylene, and Teflon and the mixture of polyethylene and Teflon are desirable, and what is a microporous film as a gestalt is desirable. Especially, the microporous film whose aperture is 0.01-1 micrometer and whose thickness is 5-50 micrometers is desirable.

[0044] The configuration of a cell is applicable to both a carbon button, coin a sheet a cylinder an angle, etc. A cell inserts in a cell can the electrode wound with a pellet, the shape of a sheet, and a separator, connects an electrode with a can electrically, and the electrolytic solution is poured in, and it obturates and forms it. At this time, a relief valve can be used as an obturation plate. Furthermore, in order to guarantee the safety of a cell, it is desirable to use

a PTC component.

[0045] The closed-end cell sheathing cans which can be used by this invention are the iron steel plate which performed nickel plating as the quality of the material, a stainless steel plate (SUS304, SUS304 L, SUS304 N, SUS316, SUS316 L, SUS430, SUS444 grade), the stainless steel plate (same as the above) which performed nickel plating, aluminum or its alloy, nickel, titanium, and copper, and are perfect circle form tubed, ellipse form tubed, square tubed, and rectangle tubed as a configuration. Especially when a sheathing can serves as a negative-electrode terminal, a stainless steel plate and the iron steel plate which performed nickel plating are desirable, and when a sheathing can serves as a positive-electrode terminal, a stainless steel plate, aluminum, or its alloy is desirable.

[0046] the mixture of the shape of this sheet -- an electrode is rolled or folded, is inserted in a can, connects a sheet with a can electrically, pours in the electrolytic solution, and forms a cell can using an obturation plate. At this time, a relief valve can be used as an obturation plate. It may be equipped with the various insurance components known from the former besides a relief valve. For example, a fuse, bimetal, a PTC component, etc. are used as an overcurrent-protection component. Moreover, the approach, the gasket crack approach, or the obturation plate crack approach of making a cut in a cell can can be used for everything but a relief valve as a cure of an internal pressure rise of a cell can. Moreover, the circuit which built overcharge and the cure against overdischarge into the charge machine may be made to provide.

[0047] Although the electrolytic solution may pour in the whole quantity at once, it is desirable to carry out by dividing into two or more steps. When dividing and pouring into two or more steps, the presentation (after pouring in the solution which dissolved lithium salt in the non-aqueous solvent or the non-aqueous solvent, the solution which dissolved lithium salt in a non-aqueous solvent or a non-aqueous solvent with viscosity higher than said solvent is poured in) which is different also by the same presentation is sufficient as each liquid. Moreover, a cell can may be decompressed for compaction of the impregnation time amount of the electrolytic solution etc. (preferably 500 - 1 torr, more preferably 400 - 10 torr), or you may perform applying a centrifugal force and a supersonic wave to a cell can.

[0048] A metal and an alloy with electrical conductivity can be used for a can or a lead plate. For example, metals or those alloys, such as iron, nickel, titanium, chromium, molybdenum, copper, and aluminum, are used. A well-known approach (electric welding of an example, a direct current, or an alternating current, laser welding, ultrasonic welding) can be used for the welding process of a cap, a can, a sheet, and a lead plate. The compound and mixture which are known from the former, such as asphalt, can be used for the sealing compound for obturation.

[0049] As the quality of the material, they are an olefin system polymer, a fluorine system polymer, a cellulose system polymer, polyimide, and a polyamide, from organic solvent-proof nature and low-water-flow part permeability, the gasket which can be used by this invention has a desirable olefin system polymer, and especially its polymer of a propylene subject is desirable. Furthermore, it is desirable that it is the block copolymerization polymer of a propylene and ethylene.

[0050] The cell of this invention is covered with a sheathing material if needed. As a sheathing material, there are heat-shrinkable tubing, adhesive tape, a metal film, paper, cloth, a coating, a plastics case, etc. Moreover, the part of sheathing discolored with heat in part at least is prepared, and you may make it the heat history in use known. The cell of this invention constructs two or more to a serial and/or juxtaposition if needed, and is contained by the cell pack. A safety circuit (circuit with the function which intercepts a current if it acts as the monitor of the electrical potential difference of each cell and/or the whole group cell, temperature, the current, etc. and is required) besides insurance components, such as a forward temperature coefficient resistor, a thermal fuse, a fuse, and/or a current cutoff component, may be prepared in a cell pack. Moreover, the positive electrode of each cell and a negative-electrode terminal, the whole group cell and the temperature detection terminal of each cell, the current detection terminal of the whole group cell, etc. can also be prepared in a cell pack as an external terminal in addition to the positive electrode of the whole group cell, and a negative-electrode terminal. Moreover, electrical-potential-difference conversion circuits (DC-DC converter etc.) may be built in a cell pack. Moreover, you may fix by welding a lead plate, and connection of each cell may be fixed so that it can detach and attach easily with a socket

etc. Furthermore, display functions, such as cell remaining capacity, existence of charge, and a use count, may be prepared in a cell pack.

[0051] The cell of this invention is used for various devices. It is desirable to be especially used for a video movie, a pocket mold videocassette recorder with a built-in monitor, a movie camera with a built-in monitor, a compact camera, a single-lens reflex camera, a disposable camera, a notebook sized personal computer, a note type word processor, an electronic notebook, a cellular phone, a cordless telephone, a mustached camber, a power tool, an electric mixer, an automobile, etc.

[0052]

[Example] Although an example is raised to below and this invention is explained in more detail, unless the main point of invention is exceeded, this invention is not limited to an example.

[0053] [positive electrode -- a mixture -- example [of a paste] of creation; -- example and example of comparison] -- positive-active-material; LiCoO_2 (what put into the alumina crucible what was mixed with a lithium carbonate and 4 oxidization 3 cobalt by the mole ratio of 3:2, calcinated at 900 degrees C for 8 hours, and was further cracked at them at the rate of 2 degrees C/m at the temperature of temperature up *Perilla frutescens* (L.) Britton var. *crispa* (Thunb.) Decne. after carrying out the temperature up to 750 degrees C and carrying out temporary quenching to them at 2 degrees C/m for 4 hours, among air and.) In 200g and acetylene black 10g, a specific surface area according [accord / the electric conductivity of the dispersion liquid when distributing centriole child size 5micrometer and 50g of washing articles in 100ml water / 0.6 mS/m / pH] to 10.1 and a nitrogen adsorption process is mixed with a homogenizer, continues 0.42m² / g, and is a binder. the water distribution object (50 % of the weight of solid content concentration) of 2-ethylhexyl acrylate, an acrylic acid, and the copolymer of acrylonitrile -- 8g and the carboxymethyl-cellulose water solution of 2 % of the weight of concentration -- 60g -- adding -- kneading mixing -- carrying out -- further -- water -- 50g -- adding -- a homogenizer -- stirring mixing -- carrying out -- a positive electrode -- a mixture -- the paste was created.

[negative electrode -- a mixture -- example of creation] of a paste -- negative-electrode active material; -- $\text{SnGe}_{0.1}\text{B}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{Mg}_{0.1}\text{K}_{0.1}\text{O}_{3.35}$ (6.7g of tin protoxides) 10.3g of pyrophosphoric-acid tin, 1.7g of boron oxide, 0.7g of potassium carbonate, 0.4g [of magnesium oxides] and diacid-ized germanium 1.0g is blended dryly. Put into the crucible made from an alumina and a temperature up is carried out to 1000 degrees C by part for bottom 15-degree-C/of an argon ambient atmosphere. Collect what lowered even to the room temperature by part for 10-degree-C/, and was taken out from the firing furnace, and set to the X-ray diffraction method using what was ground with the jet mill, the mean particle diameter of 4.5 micrometers, and CuK alpha rays, after calcinating at 1100 degrees C for 12 hours. It is the object which has the broadcloth peak which has top-most vertices near 28 degree with 2theta value. the crystalline diffraction line was not looked at by 40 degrees or more 70 degrees or less with 2theta value. It mixes with 30g and a homogenizer. 200g and an electric conduction agent (artificial graphite) -- the thing and water which furthermore added 50g of carboxymethyl-cellulose water solutions of 2 % of the weight of concentration, and 10g of polyvinylidene fluorides as binders, and were mixed -- 30g -- adding -- further -- kneading mixing -- carrying out -- a negative electrode -- a mixture -- the paste was created.

[creation of a positive electrode and a negative-electrode electrode sheet] -- the positive electrode created above -- a mixture -- after having applied the paste to both sides of an aluminium foil charge collector with a thickness of 30 micrometers by the blade coating machine so that the thickness of the sheet after coverage 400 g/m² and compression might be set to 280 micrometers, and drying it, compression molding was carried out with the roller press machine, it judged in predetermined magnitude, and the band-like positive-electrode sheet was created. Furthermore, dehydration desiccation was enough carried out at the far-infrared heater all over the dry box (dew-point; dry air of -50-degree-C or less **), and the positive-electrode sheet was created. the same -- a negative electrode -- a mixture -- the paste was applied to the 20-micrometer copper foil charge collector, and the negative-electrode sheet whose thickness of the sheet after coverage 70 g/m² and compression is 90 micrometers was created by the same approach as the above-mentioned positive-electrode sheet creation.

[Example of electrolytic-solution adjustment (examples 1-15)] In the argon ambient atmosphere, 65.3g diethyl

carbonate was put into the polypropylene container of 200 cc thin opening, and 22.2g ethylene carbonate was dissolved small quantity every, taking care that solution temperature does not exceed 30 degrees C to this. Next, 0.4g LiBF₄ and 12.1g LiPF₆ It dissolved in the above-mentioned polypropylene container small quantity every in order, respectively, taking care that solution temperature does not exceed 30 degrees C. The obtained electrolytic solution was a transparent and colorless liquid by specific gravity 1.135. The amount of [18 ppm (product made from the Kyoto electron it measures with trade name MKC-210 mold Carl Phi Shah water measurement equipment) and] free acid of moisture was 24 ppm (the bromthymol blue is used as an indicator, a neutralization titration is carried out using a decinormal NaOH water solution, and it measures). Furthermore, the compound given in this electrolytic solution in Table 1 was dissolved, respectively so that it might become predetermined concentration, and the electrolytic solution was adjusted.

[Example of creation of a cylinder cell] The laminating was carried out to the order of a positive-electrode sheet, the separator made from a microporous polypropylene film, a negative-electrode sheet, and a separator, and this was wound around the curled form. It contained with the iron closed-end cylindrical cell can which performed nickel plating which serves this winding object as a negative-electrode terminal. The electrolytic solution which furthermore added the additive of a publication to Table 1 as the electrolytic solution was poured in into the cell can. the cell lid which has a positive-electrode terminal -- a gasket -- minding -- the cylindrical cell was created in total.

[0054] [Example 1 of a comparison] By the same approach as an example, the cylindrical cell was created using the electrolytic solution which is not adding the additive.

[Examples 2-3 of a comparison] It changed into the oxide system negative-electrode active material, the negative-electrode sheet was created by the same approach as creation of said negative-electrode sheet using the carbon system active material (graphite powder), and the cylindrical cell was created, using the electrolytic solution of Table 1 respectively.

[0055] About the cell created by the above-mentioned approach, charge and discharge were carried out on condition that current density 5 mA/cm², charge termination electrical-potential-difference 4.1V, and discharge-final-voltage 2.8V, and discharge capacity and a cycle life were searched for. The ratio and cycle nature (300th capacity to the 1st charge and discharge comparatively) of capacity (Wh) of each cell are shown in Table 1.

[0056]
Table 1 Experimental result experimental run number Additive Addition concentration Initial capacity SAIRU nature (%)
(A mol/liter) (%) Example 1 Trimethyl phosphate 0.001 1.0 80 Example 2 Trimethyl phosphate 0.01 0.98 81
Example 3 Trimethyl phosphate 0.05 0.97 82 Example 4 Trioctyl phosphate 0.001 1.0 85 Example 5 Trioctyl phosphate 0.01 1.01 85 examples 6 Trioctyl phosphate 0.05 1.0 87 Example 7 Triphenyl phosphate 0.01 0.99 84
Example 8 TORIBUTOKISHIECHIRUHOSU 0.01 0.9883 FETO example 9 Tricresyl phosphate 0.01 1.01 86 An example 10 Tris 0.01 (chloro ethyl) 0.99 84 Phosphate example 11 tributyl phosphate 0.01 1.02 88 Example 12 Methyl ethylene HOSUFE 0.01 0.96 82 - TO example 13 Phenyl ECHIRENHOSU 0.01 0.98 86 FETO example 14 Trimethylolethane 0.01 1.0 82 Phosphate example 15 Methyl diethyl HOSUFE 0.01 1.0 82 Example 1 of - TO comparison Nothing 0 1.0 70 Example 2 of a comparison Nothing 0 0.80 75 Example 3 of a comparison Trimethyl phosphate 0.01 0.8180 [0057] To the cell which used the carbon system negative-electrode active material, the cell which used the oxide system negative-electrode active material of this invention has a large capacity, and that of the cycle nature by trialkyl phosphate addition is improving further, and the rate of improvement is larger than what used the carbon system negative-electrode active material.

[0058]
[Effect of the Invention] With the electrolytic solution which contained trialkyl phosphate like this invention, it has the outstanding charge-and-discharge property, and a nonaqueous electrolyte rechargeable battery with still less degradation of the discharge capacity by the charge-and-discharge repeat can be obtained.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] The sectional view of the cylinder mold cell used for the example is shown.

[Description of Notations]

- 1 Gasket made from Polypropylene
- 2 Negative-Electrode Can Which Serves as Negative-Electrode Terminal (Cell Can)
- 3 Separator
- 4 Negative-Electrode Sheet
- 5 Positive-Electrode Sheet
- 6 Nonaqueous Electrolyte
- 7 Explosion-proof Valve Element
- 8 Positive-Electrode Cap Which Serves as Positive-Electrode Terminal
- 9 PTC Component
- 10 Internal Free-Wheel-Plate Object
- 11 Ring Object

[Translation done.]

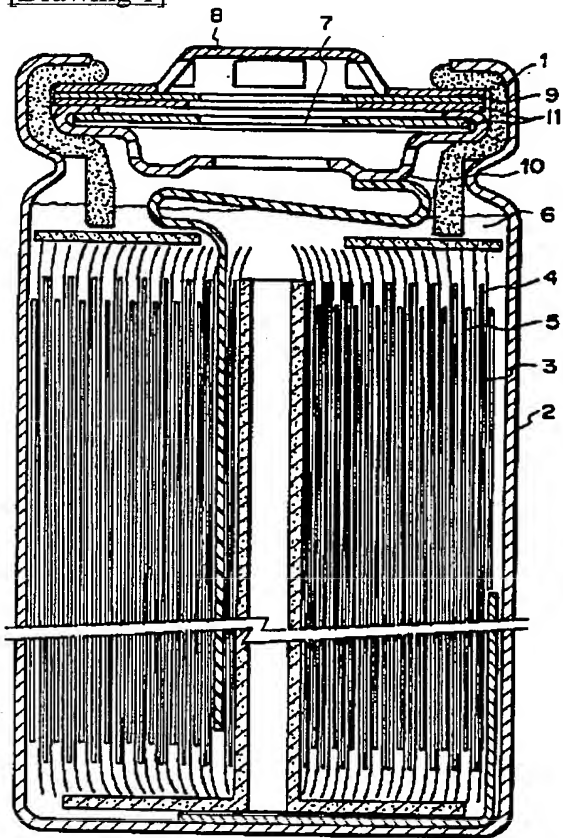
* NOTICES *

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

[Drawing 1]



[Translation done.]